

03090 1  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

UNIDAD DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO  
COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE  
TRANSPORTE DEL CROMO EN EL ACUIFERO  
DE LEON, GUANAJUATO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORA EN GEOFISICA** (Aguas subterráneas)

P R E S E N T A :

**MARIA AURORA ARMIENTA HERNANDEZ**

MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1992

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## RESUMEN

La contaminación del agua subterránea por metales pesados es un fenómeno que ha resultado del desarrollo industrial y de las medidas insuficientes de protección ambiental de las industrias. Un caso que revela esta situación se dió en el agua subterránea del valle de León con la presencia de cantidades detectables de cromo, observadas por primera vez en la década de los setenta. La ciudad de León, en el estado de Guanajuato ha sido tradicionalmente un centro productor de cuero y de zapatos. El proceso de curtido más utilizado en la zona requiere de la utilización de compuestos de cromo. El que las aguas residuales de las curtidurías se descarquen sin tratamiento al drenaje municipal se asoció con la contaminación por cromo en el agua. Sin embargo, las determinaciones de este elemento habían sido efectuadas por organismos públicos en algunos aprovechamientos aislados, sin una metodología que permitiera determinar el origen y la distribución del cromo en el valle.

El comportamiento del cromo en el agua subterránea, incluido su transporte, depende de la forma química en que se encuentre, de las características físicoquímicas del agua y del tipo de material sólido de la matriz del acuífero. El cromo presenta dos estados de oxidación estables en la hidrosfera, Cr(III) y Cr(VI), los cuales pueden encontrarse como especies distintas en función del pH y Eh del agua. El cromo hexavalente se encuentra en el agua subterránea formando especies aniónicas. El proceso más importante que experimenta el Cr(VI) en los acuíferos es la adsorción, por lo que su velocidad de transporte puede disminuir en relación a la del agua. El cromo trivalente, que se encuentra principalmente en forma catiónica, puede además formar complejos solubles muy inertes y precipitarse. El principal mecanismo de retención del Cr(III) es la precipitación, cuando los valores de pH en las aguas subterráneas son normales (entre 6 y 8), aunque la adsorción también es importante. Ambos estados de oxidación pueden transformarse uno en el otro, por procesos de óxido-reducción en los que intervienen otras especies comúnmente presentes en los acuíferos.

El grado de oxidación es fundamental para determinar las propiedades tanto benéficas como tóxicas del elemento en el ser humano. El Cr(III) es indispensable para controlar el metabolismo de la glucosa. En contraste, la toxicidad del cromo se atribuye a sus compuestos hexavalentes, los cuales en altas concentraciones afectan al hombre, animales y plantas. El cromo tiene asimismo algunas propiedades mutágenas, aunque sus características en este aspecto todavía no están bien determinadas.

Aquí se presentan los resultados de una investigación sobre los procesos físico-químicos de interacción entre el cromo y el medio poroso, en la zona con mayores concentraciones observadas de cromo en el acuífero de León, Guanajuato. Para delimitar la zona más contaminada se efectuaron muestreos en pozos localizados por todo el valle y se llevaron a cabo determinaciones analíticas de cromo y de los principales parámetros físicoquímicos del agua subterránea. La cuantificación de las especies susceptibles de modificación por efectos de traslado, se hicieron *in situ*. El muestreo se efectuó siguiendo protocolos estrictos que minimizaran posibles cambios posteriores de composición.

En base a los resultados de los análisis químicos y de las características generales hidrogeológicas del acuífero se determinaron tres principales fuentes de contaminación por cromo, dos antropogénicas y una natural: a) los residuos de la empresa productora de compuestos de cromo "Química Central", b) la lixiviación de las cenizas ricas en cromo procedentes de las ladrilleras ubicadas principalmente al sur de la ciudad de León, y c) el aporte de rocas ultramáficas que afloran al noreste del valle. Contra lo esperado, las aguas residuales de las curtidurías no representan por el momento una fuente importante de aporte del metal al agua subterránea, por contenerlo como Cr(III) y constituir un medio reductor.

Los compuestos de Fe y Mn presentes en los acuíferos pueden influir de manera importante en el transporte del cromo en el agua subterránea. El Fe(II) es capaz de reducir y adsorber al Cr(VI) y de esta manera retenerlo en el material sólido. El Mn puede oxidar al Cr(III) y posibilitar su transporte por el agua al transformarlo a Cr(VI) soluble. Por otro lado los óxidos de Mn poseen también propiedades de adsorción para el cromo. Las arcillas son materiales acuíferos con propiedades importantes para la adsorción de ambos estados de oxidación del cromo, su capacidad de adsorción varía con el pH.

Los resultados de los estudios en el material sólido llevaron a las siguientes conclusiones: el Fe presente como recubrimiento de las partículas del material poroso interacciona con el Cr(VI) a través de procesos de adsorción y reducción, y lo elimina en cierta proporción del flujo subterráneo. El material constituido por limos y arcillas es capaz de adsorber al cromo hexavalente y provocar un retardo en su transporte por el agua subterránea. A los valores de pH de las aguas subterráneas en esta zona el Cr(III) se precipita y se adsorbe en los limos y arcillas, lo que impide, que el cromo depositado superficialmente en este grado de oxidación se transporte hacia las capas inferiores del subsuelo. En la zona de piezómetros, el cromo se mueve principalmente a través del material con mayor permeabilidad constituido por gravas y arenas, sin experimentar retardo. La adsorción de Cr(VI) sobre las partículas de grava y arena que no se encuentran recubiertas por óxidos de Fe es despreciable. No se produce la oxidación del Cr(III) por interacción con los óxidos de Mn presentes en el material acuífero. La principal fuente contaminante local del agua subterránea son los depósitos de residuos del proceso ("alúmina") colocados a cielo abierto en los patios de Química Central. El material acuífero presenta una alta correlación entre las concentraciones de Fe, Mn y Cr de origen natural.

La investigación realizada permitió esclarecer un proceso de contaminación complejo de un sistema acuífero, con la determinación y diferenciación de las distintas fuentes del contaminante. Fue posible detectar el principal foco de contaminación en la zona con mayores concentraciones de cromo, y definir los principales mecanismos de interacción del metal con el material poroso en esta zona, capaces de influir en la extensión del volumen contaminado del acuífero.

## ABSTRACT

Groundwater contamination by heavy metals is the result of a combination of industrial development and insufficient measures of environmental protection. This situation has arisen in the groundwater of the Leon valley with the presence of detectable amounts of chromium, which were observed for the first time in the seventies. Leon city, in Guanajuato state, has been traditionally a leather and shoe production center. Chromium compounds are used in most of the tanneries. The contamination of the water by chromium was associated with the discharge of tanning waste water directly into the sewage system. While this contamination was detected in isolated wells by public organisations, they did not have access to a methodology that could allow to determine the origin and the distribution of chromium in the valley.

Chromium behavior in groundwater, including its transport, depends on its chemical form, on the physico-chemical characteristics of the water and on the medium in which the aquifer is located. Chromium exists in the hydrosphere in two stable oxidation states, Cr(III) and Cr(VI), which may be present forming different species depending on the pH and Eh of the water. Hexavalent chromium exists as anionic species in groundwater. Adsorption is the most important process that Cr(VI) undergoes in the aquifers. By this process chromium velocity may diminish with respect to that of the water. Trivalent chromium, which is present mainly in cationic form, may form soluble complexes that are very inert and may also precipitate. While at normal pH groundwater values (between 6 and 8), precipitation is the main mechanism of retention of Cr(III), adsorption is nevertheless important too. Both oxidation states may transform one into the other, by oxidation-reduction processes, with the participation of other species commonly present in the water.

The oxidation state is fundamental for the determination of the beneficial and harmful properties of chromium in the human body. Cr(III) is indispensable for glucose metabolism. In contrast, chromium toxicity is attributed to the hexavalent compounds. High concentrations of chromium affect man, animals and plants. Chromium has also some mutagenic properties, although its characteristics in this respect have not been well determined.

The results of research about interaction processes between chromium and a porous medium in the area with highest observed chromium concentrations in the Leon aquifer are presented here. In order to determine the most polluted area, sampling was done in wells located throughout the valley and analytical determinations of chromium and of the main physico-chemical parameters of groundwater were carried out. The quantification of those species that may change with time was done *in situ*. For sampling strict protocols that minimized possible compositional changes were followed.

Based on analytical results and on the geohydrologic characteristics of the aquifer three main chromium pollution sources were determined, two anthropogenic and one natural: a) residues from the chromium compounds factory "Química Central", b) leaching of the residual ashes enriched in chromium from the brick factories located mainly to the south of Leon city, and c) ultramafic rocks that outcrop to the northeast of the valley.

Contrary to expectations tannery waste waters do not represent, at the moment, an important source of chromium in the groundwater, because they contain the metal as Cr(III), and constitute a reductor medium.

Fe and Mn compounds present in aquifers may influence in an important way chromium transport in groundwater. Fe (II) is capable of reducing and adsorbing Cr(VI), holding it in this way in the solid material. Manganese may oxidize Cr(III) allowing its transport by water through its transformation to soluble Cr(VI). On the other hand Mn oxides have also adsorption properties for chromium. Clays are aquifer materials with important adsorption properties for both oxidation states of chromium. Their adsorption capacity depends on the pH.

The results of the studies on the solid material led to the following conclusions: Fe present as a coating of the porous material, interacts with Cr(VI) through adsorption and reduction, and extracts it in a certain amount, from the groundwater flow. Material formed by silt and clay is able to adsorb Cr(VI) retarding in this way its movement in groundwater. Cr(III) precipitation and adsorption in clay and silt, occurs at the pH values of the water. Through these processes chromium deposited on the surface as Cr(III) is prevented from reaching deeper subsoil layers. In the piezometer zone, chromium moves mainly through the highest permeability material which is formed by sand and gravel, without retardation. Cr(VI) adsorption in the gravel and sand particles without coating by iron oxides is insignificant. Cr(III) oxidation is not produced by manganese oxides present in the aquifer material. The main local source of chromium are the deposits of the residue called "alumina" located without protective covering in the Quimica Central yards. Aquifer material presents a high correlation between Fe, Mn and Cr of natural origin.

This research enabled clarification of a complex contamination process in an aquifer system, along with the determination and differentiation of the various pollution sources. The principal pollution source in the area with the higher chromium concentrations was also detected. The main interaction mechanisms with the porous material in this area that are capable of influencing the extension of the contaminant plume were determined.

# CONTENIDO

INTRODUCCION	1
<b>I. CARACTERISTICAS QUIMICAS DEL CROMO EN SOLUCION ACUOSA EN RELACION CON EL PRESENTE ESTUDIO</b>	
I.1 Fuentes antropogénicas de cromo	7
I.2 El cromo en la hidrósfera	8
I.2.1 Cromo trivalente	8
I.2.1.1 Formación de complejos de Cr(III)	8
I.2.2 Cromo hexavalente	17
I.2.2.1 El Cr(VI) en solución acuosa	17
I.2.3 Oxido-Reducción	19
I.2.3.1 Oxido-Reducción y pH	21
I.2.4 Precipitación	21
I.2.5 Adsorción	22
<b>II. ASPECTOS ECOLOGICOS</b>	
II.1 Generalidades	35
II.2 Toxicología ambiental	37
II.3 El cromo en el ambiente	39
II.3.1 Concentraciones naturales de cromo en el medio ambiente	39
II.3.2 Fuentes de contaminación	40
II.3.3 Distribución del cromo en varios sistemas	41
II.4 Aspectos nutricionales y toxicidad del cromo	41
II.4.1 Vegetales	43
II.4.2 Animales	44
II.4.3 Hombre	45

III. INTERACCIONES DEL CROMO Y EL MEDIO POROSO	
III.1 Aspectos generales	53
III.1.1 Adsorción	53
III.2 Adsorción del cromo	56
III.3 Reacciones que afectan la adsorción del cromo	60
III.4 Interacciones del cromo en el suelo	64
III.5 Conclusiones particulares	69
IV. PARTE EXPERIMENTAL	
IV.1 Esquema metodológico	72
IV.2 Aspectos generales hidrogeológicos	73
IV.3 Muestreo y análisis en campo	76
IV.4 Metodología analítica	80
IV.4.1 Determinaciones efectuadas en el laboratorio del IGF	80
IV.4.2 Determinación de cromo	81
IV.4.2.1 Método colorimétrico	82
IV.4.2.2 Método polarográfico	83
IV.4.2.3 Método por espectroscopia de absorción atómica	84
IV.5 Estudios en el material sólido	86
V. RESULTADOS Y DISCUSION	
V.1 Hidrogeoquímica general	99
V.2 Concentración de contaminantes	103
V.2.1 Cromo	103
V.2.2 Nitratos y sólidos disueltos	113
V.3 Curvas de elución	115
V.4 Análisis de núcleos	117
VI. CONCLUSIONES	192
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	195
ANEXO I	203



## INTRODUCCION

La contaminación del agua subterránea por metales pesados es un problema actual que se origina en el manejo inadecuado de los procesos, productos y residuos industriales.

El conocimiento de la extensión, del tipo y del grado de contaminación de un acuífero sólo es posible si se consideran todos aquellos aspectos que influyen en el comportamiento de los contaminantes en el agua subterránea.

En las investigaciones sobre contaminación del agua subterránea debe abordarse el estudio de los factores que determinan el movimiento de las especies tóxicas ya que de ellos depende la extensión y evolución del volumen de agua contaminada. Este movimiento de manera general es función de la advección, que es la capacidad de transporte dada por el flujo del agua; de la dispersión, que resulta de los procesos de mezcla conforme el agua atraviesa el material sólido; de la difusión, que se produce por las diferencias entre la concentración del agua sin contaminar y aquella contaminada; y de aquellos procesos físico-químicos, químicos, bioquímicos y radiactivos capaces de modificar la concentración de las especies contaminantes en el seno del agua y de regular la interacción de las mismas con el material sólido.

Las sustancias inorgánicas que pueden degradar la calidad de las aguas subterráneas están sujetas a reacciones en el seno del cuerpo de agua y a reacciones provocadas entre el agua, sus solutos y el medio que la contiene. Dichas reacciones pueden clasificarse en las categorías de: ácido-base, oxidación-reducción, disolución-precipitación, complejación, adsorción e intercambio iónico. Estos procesos dependen de las características químicas del contaminante, de las propiedades físico-químicas del agua y del tipo de material sólido del acuífero. Estos procesos, además de modificar la velocidad con la cual el contaminante se transporta dentro del agua, pueden influir en su toxicidad, ya que en muchas ocasiones, diferentes formas químicas de un elemento, provocan efectos muy diversos a la salud.

La concentración de una especie química en un acuífero depende también de la forma en que se produzca su entrada al mismo. Un contaminante puede introducirse al agua por lixiviación de sus depósitos, por percolación a través del suelo, o por inyección directa. En cada caso existirán diversas posibilidades de interacción con el material sólido. Además las otras especies químicas que acompañen al contaminante influyen en sus características respecto a su transporte y toxicidad.

Para delimitar el volumen contaminado del acuífero es necesario efectuar adecuadamente el muestreo, el análisis químico, y la interpretación de los resultados, de acuerdo a las posibles interacciones y reacciones químicas del contaminante, así como analizar su forma de introducción al agua subterránea.

Los sitios para la toma de muestras deben elegirse de manera tal que se consideren todas las posibles fuentes contaminantes y el sentido probable de migración de las sustancias emanadas. El método más adecuado para definir la zona contaminada tanto en extensión superficial como en profundidad, consiste en la observación de la composición del agua a diferentes niveles mediante piezómetros que permitan obtener muestras a profundidades pre-establecidas y conocidas.

Otro aspecto a considerar es el referente a las condiciones bajo las cuales se debe tomar la muestra, ya que la composición química del agua no debe alterarse en esta operación. Es necesario además efectuar el análisis en campo de aquellas especies cuya composición se modifica sensiblemente con el tiempo. El tipo de recipientes y los preservadores que se deben añadir para evitar la alteración de la muestra son específicos para cada contaminante.

En la planificación de los análisis químicos necesarios para el estudio deben definirse las especies a cuantificar de acuerdo a las posibles fuentes contaminantes. El método analítico que se utilice depende de la o las sustancias que se requieran determinar, de los límites de detección necesarios, así como del tipo de equipo disponible.

Para la interpretación adecuada de los resultados es necesario un profundo conocimiento químico del comportamiento del o los contaminantes en el agua subterránea y en ocasiones se requieren

experimentos específicos.

La presencia de cromo, en particular de Cr(VI), en el agua potable, puede ocasionar problemas de salud en la población que la consume debido principalmente a sus propiedades carcinogénicas. Por esta razón su concentración máxima permisible en aguas superficiales, subterráneas y de descargas está sujeta a regulación (D.O.F., 1973; 1975; 1988).

Las concentraciones de cromo en las aguas subterráneas mayores a los valores límite establecidos, pueden deberse a la descarga de aguas de desecho originadas en plantas productoras de derivados de cromo, o de aquellas que lo incluyen en alguna etapa del proceso productivo, como son por ejemplo: fábricas de cemento, de colorantes, de pigmentos inorgánicos, de pinturas, de cromatos, de curtiduría o plantas metalúrgicas. La lixiviación de los residuos sólidos de cromo depositados dentro o sobre el terreno también puede originar su introducción en el agua.

Para poder evaluar y predecir la evolución de la contaminación por cromo en las aguas subterráneas, una vez que este elemento ha entrado a las mismas, se requiere conocer su comportamiento químico, y los factores que controlen su presencia dentro de los acuíferos.

La introducción de cromo al agua subterránea y su comportamiento posterior, dependen de las propiedades físico-químicas del sistema agua-medio poroso, así como del funcionamiento hidrogeológico del acuífero. El cromo puede encontrarse formando diversas especies químicas e interactuar con el medio poroso en función de su estado de oxidación, de las características físico-químicas del agua y del tipo de material sólido que forma el acuífero, lo que posibilita su transporte a una velocidad diferente de la del agua.

La presencia de óxidos de Fe y de Mn en el material sólido puede influir en la movilidad del cromo en el agua subterránea a través de procesos de adsorción y de óxido-reducción, por lo que su determinación analítica en dicho material puede ser relevante.

El uso de procedimientos de muestreo y análisis adecuados tanto para el agua como para el material sólido, es fundamental para obtener resultados significativos, con la consideración de que

el cromo puede presentarse en dos estados de oxidación en los medios naturales.

En México se ha detectado contaminación de aguas subterráneas por cromo en dos regiones: la primera en el municipio de Tultitlán, Edo. de México, como resultado de la lixiviación de depósitos de compuestos de cromo almacenados en forma inadecuada en una fábrica productora de cromatos (Gutiérrez *et al.*, 1986), y la segunda en el municipio de León, Gto., resultado de la infiltración de residuos y reactivos relacionados con la industria curtidora.

La contaminación por cromo en Tultitlán se hizo evidente en 1975, cuando los habitantes de la zona protestaron por la situación de peligro que observaban, ya que las aguas con altas concentraciones visibles de cromato (de color amarillo), ocasionaban la muerte de los animales domésticos que las ingerían, además de que los vecinos de la fábrica presentaban una alta frecuencia de enfermedades respiratorias. La presencia de cromo en el ambiente fue el resultado no sólo de las emisiones de la empresa contaminadora, sino también del uso de residuos sólidos con porcentajes elevados de cromo hexavalente muy soluble, como material de relleno en calles y construcciones.

El crecimiento de la ciudad de León, Gto., que actualmente sobrepasa el millón de habitantes, ha originado una explotación intensiva del acuífero que la subyace. El abastecimiento de agua para la ciudad proviene en un 91% del agua subterránea y en un 9% de aguas superficiales. Datos de 1982 indicaban que de 204.6 millones de metros cúbicos anuales extraídos en el valle de León, el 86.17% se utilizaba para riego, el 10.85% para agua potable y el 2.15% para la industria (SARH, 1982).

Aunado a esto, el desarrollo industrial de la zona, encaminado principalmente hacia la industria de la curtiduría y del zapato, ha aumentado la descarga de aguas residuales con altas concentraciones de sustancias tóxicas. La mayor parte de las curtidurías utilizan el proceso de curtido al cromo, y descargan sus aguas residuales directamente al desagüe municipal. Aunque debe señalarse que actualmente dichas industrias utilizan el cromo en su estado reducido (Cr(III)), con características de toxicidad mucho menores que las del cromo en su grado de oxidación superior (Cr(VI)). Según

datos de 1987 proporcionados por CIATEG, en la zona de León existen 577 curtidorías de las cuales el 83.26% utiliza el proceso de curtido al cromo, 8.59% el vegetal y 8.15% el mixto, con una producción de 8.5 millones de cueros al año. Estos datos resultan relevantes ya que dependiendo del tipo de proceso variarán las características químicas de las aguas residuales.

A mediados de la década de los setenta se detectó por primera vez la presencia de cromo en el agua de algunos pozos localizados al suroeste del valle de León, cerca de San Francisco del Rincón. En 1983 se observó la presencia de cromo en uno de los pozos que surte de agua potable a la ciudad de León. Posteriormente en febrero de 1987 los Laboratorios Regionales de Salud Pública habían detectado Cr(VI) en diversos pozos del valle. En ese mismo año se encontró cromo en varios grados de oxidación en el suelo del valle al este de León, así como en las cenizas de las ladrilleras situadas en el área (Hernández, 1987). Datos de enero de 1990 obtenidos por dichos laboratorios indicaban presencia de Cr(VI) en un total de 14 pozos aunque en todos ellos la concentración era inferior al límite permisible para el agua potable.

Sin embargo, los datos obtenidos por los diferentes estudios mencionados cubrieron solamente algunos pozos ubicados en zonas muy restringidas del Valle, sin señalar las principales fuentes contaminantes y su importancia relativa, ni tampoco ubicaron en el plano horizontal las zonas contaminadas, ni evaluaron a profundidad la nube contaminante.

La infiltración de las aguas residuales procedentes de las curtidorías había sido considerada como la fuente principal de aporte de cromo hacia el acuífero. Sin embargo, otra fuente importante de contaminación en esta zona ha sido la empresa Química Central que produce las sales de cromo que se utilizan en la industria curtidora local. El manejo inadecuado de sus residuos sólidos y líquidos, principalmente antes de 1982, provocó la lixiviación del cromo por el agua de lluvia y su infiltración en el acuífero.

Una de las lagunas de oxidación de las aguas negras de la ciudad (a la cual llegan todo tipo de aguas residuales), constituye otro posible foco contaminante, ya que sus aguas son utilizadas

para riego, distribuyéndose a través de canales en áreas agrícolas al poniente del Valle.

Existen además, zonas dentro del mismo valle que son irrigadas directamente con las aguas residuales de la ciudad, cuya infiltración también puede degradar la calidad del agua subterránea en dichas áreas.

Con el objeto de comprender las características que presenta el problema de contaminación por cromo en el acuífero de León, Guanajuato se planteó el presente trabajo, aplicando la metodología global descrita para las investigaciones de contaminación de aguas subterráneas por metales pesados.

Se establecieron correlaciones entre la presencia de cromo y las características químicas del agua del valle de León, Guanajuato, y se investigaron los mecanismos de interacción con el material sólido del acuífero capaces de influir sobre su transporte por el agua. Para ello se ubicaron las zonas contaminadas del acuífero, lo cual resulta importante además para la definición de las políticas de explotación de la zona. Se determinaron las concentraciones de iones principales y de algunas especies y parámetros indicadores de procesos de contaminación característicos, con objeto de utilizarlos para definir el origen de la presencia de cromo en el agua subterránea. Se investigaron los principales procesos de interacción físico-químicos del cromo con el material sólido del acuífero, para establecer la importancia de los mismos en el movimiento del cromo dentro de la región más contaminada del valle, así como para determinar la principal fuente del contaminante en esta zona.

Con objeto de ubicar en forma global la problemática de contaminación por cromo y eventualmente proponer soluciones para mitigar los daños ya provocados, se estudió el impacto ambiental que puede tener la presencia de cromo en el agua subterránea y en el suelo.

## CAPITULO I

### CARACTERISTICAS QUIMICAS DEL CROMO EN SOLUCION ACUOSA EN RELACION CON EL PRESENTE ESTUDIO

#### I.1. FUENTES ANTROPOGENICAS DE CROMO

El cromo presente como contaminante en el medio ambiente, se origina por el manejo inadecuado de aquellas industrias que lo utilizan en sus procesos.

Los compuestos de cromo se utilizan principalmente en la fabricación de pinturas, pigmentos, aditivos para aceites de perforación, en el tratamiento de metales, y en el curtido de pieles. La especificidad de su aplicación a menudo depende del catión. En la tabla I.1 se presentan algunas aplicaciones de compuestos específicos de cromo.

TABLA I.1  
APLICACIONES INDUSTRIALES DE COMPUESTOS DE CROMO

Compuesto	Aplicaciones
BaCrO <sub>4</sub>	Baterías de alta temperatura, pirotecnia
K <sub>2</sub> Ba(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Pigmentos anti-corrosivos
CdCrO <sub>4</sub>	Catalizadores, pigmentos
CdCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · ½ H <sub>2</sub> O	Terminado de metales
CaCrO <sub>4</sub>	Inhibidor de la corrosión, baterías de alta temperatura
CsCrO <sub>4</sub>	Electrónica
4Cu <sub>2</sub> CrO <sub>5</sub> · xH <sub>2</sub> O	Fungicidas, catalizadores
CuCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Catalizadores, preservación de madera
Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Inhibidor de la corrosión
MgCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Catalizadores, refractarios
HqCrO <sub>4</sub>	Formulaciones anti-incrustantes
NiCrO <sub>4</sub>	Catalizadores
NH <sub>4</sub> Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · ½ H <sub>2</sub> O	Electrolito para obtención de Cr metálico
CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Mordente; curtido
CrF <sub>3</sub>	Cromado
CrPO <sub>4</sub>	Pigmentos
CrO <sub>2</sub>	Cintas magnéticas, agentes anti-incrustantes
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub>	Catalizadores, absorción de gases
Cr(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	Tendido de telas
Cr(OH)SO <sub>4</sub>	Curtido
CrO <sub>3</sub>	Fungicidas, oxidación orgánica, inhibición de la corrosión, catalizadores
BaCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Cerámica
CaCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 4.5H <sub>2</sub> O	Terminado de metales
CuCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Catalizadores, preservación de madera
MgCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Refractarios, catalizadores

(Hartford, 1979; Wilkinson, 1987)

La utilización del cromo en el proceso de curtido por ser relevante para el presente estudio, se presenta de manera más amplia en el Anexo I.

## 1.2 EL CROMO EN LA HIDROSFERA

En aguas naturales el cromo presenta esencialmente los estados de oxidación III y VI. También se conoce el estado divalente el cual es inestable, la química relativa a este grado de oxidación no se detalla por no ser relevante para el presente estudio. El Cr(III) es el grado de oxidación que posee un mayor campo de estabilidad en el diagrama Eh-pH para el medio acuoso, y el Cr(VI) se presenta bajo condiciones oxidantes.

En los acuíferos, el movimiento del cromo y por lo tanto la extensión de la contaminación es función del grado de oxidación en el que se encuentre este elemento, ya que de ello dependen los tipos de interacciones con el material sólido que constituye cada acuífero. Las reacciones que se producen por interacción del agua con el medio por el que se transporta, así como reacciones entre solutos en su mismo seno (adsorción, acomplejación, hidrólisis, óxido-reducción e intercambio iónico), son factores que influyen en la velocidad con la que se transporta el cromo en el agua subterránea.

El cromo trivalente presenta reacciones de acomplejación, adsorción y precipitación, el cromo hexavalente está sujeto fundamentalmente a procesos de adsorción. Ambos grados de oxidación pueden convertirse uno en el otro a través de procesos de óxido-reducción.

### 1.2.1 Cromo Trivalente

#### 1.2.1.1 Formación de Complejos de Cr(III)

Los complejos, incluyendo minerales, fluidos, sedimentos, y quelatos relacionados íntimamente con la vida y sus productos de descomposición, juegan un papel muy importante en el ciclo geoquímico. Cabe señalar que muchos de los procesos en los cuales



se presume la participación de complejos en la naturaleza se basan en interpretaciones especulativas de evidencias geoquímicas actuales, ya que algunos de estos procesos son tan lentos que no pueden ser sometidos a investigaciones experimentales rigurosas.

El Cr(III) en solución acuosa forma complejos octaédricos hexacoordenados con una amplia variedad de ligandos orgánicos e inorgánicos, en los cuales el punto de unión puede ser el átomo de oxígeno (agua, ácidos carboxílicos, fenoles, fosfatos), de nitrógeno (amoníaco, piridinas, aminas), o de azufre (grupos sulfhidrilo) del ligando (Cotton y Wilkinson, 1978). Por ejemplo, con el cloruro produce los complejos poco estables  $\text{CrCl}_2^+$ ,  $\text{CrCl}^{2+}$ , con el sulfato:  $\text{CrSO}_4^+$ ,  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2^-$ ,  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3^{3-}$  también de poca estabilidad, y con los iones oxalato, citrato, cianuro, fluoruro y tiocianato forma complejos estables. La mayoría de los equilibrios se establecen lentamente, los compuestos son no lábiles y el intercambio de los ligandos es también lento. Según sus características, en las aguas subterráneas pueden formarse complejos de Cr(III) con el agua, amoníaco, haluros, urea, sulfatos y ácidos húmicos y fúlvicos principalmente (Nieboer y Jusys, 1988)

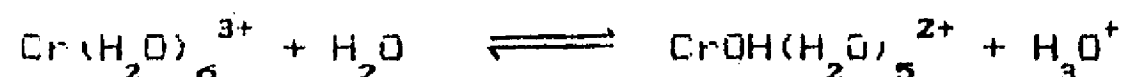
*Complejos Hidroxido.* El  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra en el agua rodeado por dos esferas de coordinación ligadas fuertemente entre sí. Se ha medido la distancia Cr-OH<sub>2</sub> obteniéndose un valor de 1.97 Å (Magini, 1980).

La hidrólisis del Cr(III) produce las especies mononucleares  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , y  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , y puede formar también las especies polinucleares  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , y  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ; existen otras pero en condiciones usuales no se forman por razones cinéticas (Figura I.1). En aguas naturales a la temperatura ambiente, está poco favorecida la formación de complejos hidróxido polinucleares a partir de los complejos hidróxido mononucleares.

Se ha determinado que las especies dominantes del Cr(III) en el agua son:  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$ , y  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  en diferentes regiones de pH. La especie dominante del cromo entre pH 3.8 y 6.4 es  $\text{CrOH}^{2+}$  (Rai et al., 1987).

El ion hexacuocromo (III) (Figura I.2) es un octaedro regular que se encuentra en solución acuosa y en muchas sales hidratadas.

La acidez del complejo hexacuocromo (III) es marcada, la primera hidrólisis:



tiene un  $\text{pK}_a \cong 4.0^1$  (25°C) (Larkworthy y Nolan, *op. cit.*).

El intercambio del agua del  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  es un proceso lento, su velocidad está dada por:  $v = k [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , con un valor de  $k = 4.5 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$  (Larkworthy y Nolan, 1987). La vida media para el intercambio de agua de este complejo es de 384 horas a 20°C.

Muchas de las reacciones de acomplejación del Cr(III) presentan una cinética dada por:

$$k_{\text{obs}} = k_i K_{\text{ee}} [\text{L}] / 1 + K_{\text{ee}} [\text{L}]$$

donde  $k_i$  es la constante de velocidad de intercambio de ligante,  $K_{\text{ee}}$  es la constante de acomplejación de la esfera exterior y L es el ligante.

La inercia cinética del complejo hexacuocromo significa que se requiere mucho tiempo para que se logre el equilibrio metal-ligante (Barrett *et al.*, 1985).

*Complejos Polinucleares.* Aunque las especies polinucleares no se han encontrado en las aguas naturales (Rai *et al.*, *op. cit.*), constituyen complejos importantes del cromo. Su existencia fue postulada por primera vez por Bjerrum en 1908 (Larkworthy, 1937).

La cinética de formación de estas especies es lenta a 25°C y se requieren largos periodos de equilibrio (aprox. 100 días) o temperaturas elevadas (35-50°C) para su formación (Rai *et al.*, *op. cit.*).

Los complejos polinucleares de Cr(III) hidroxopuenteados constituyen una clase importante dentro de los compuestos del cromo. Son estos complejos los que participan en el proceso de curtido, motivo por el cual se mencionan características de los mismos en este inciso. Se forman por la hidrólisis de los complejos acuosos mono-nucleares. Existen también complejos puenteados mixtos

<sup>1</sup> $\text{pK}_a = -\text{logaritmo de la constante de acidez}$

cromo. Son estos complejos los que participan en el proceso de curtido, motivo por el cual se mencionan características de los mismos en este inciso. Se forman por la hidrólisis de los complejos acuosos mono-nucleares. Existen también complejos puenteados mixtos tales como  $\text{Cr}(\text{OH})(\text{X})\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{X})\text{Cr}$ , y  $\text{Cr}(\text{OH})(\text{X})_2\text{Cr}$ , donde X es otro ligante mono o bidentado. Así mismo, ha sido efectuada la síntesis de complejos dihidroxo-puenteados del tipo  $\text{L}_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{CrL}_4^{2n-}$  por hidrólisis acuosa de las especies mononucleares, donde  $\text{L}_4 = (\text{H}_2\text{O})_4$ ,  $(\text{NH}_3)_4$ ,  $(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$ , (etilendiamina)<sub>2</sub>, (isobutilendiamina), (1,10-fenantrolina)<sub>2</sub>, (aminoácidos) entre otros ligantes. También ha sido reportada la síntesis de complejos tri y tetranucleares hidroxopuenteados (Springborg, 1988).

El envejecimiento de las soluciones de Cr(III) parcialmente neutralizadas produce oligómeros hidroxopuenteados. Este tipo de complejos puede obtenerse también a partir de los complejos mononucleares por reacción en estado sólido, la reacción es esencialmente cuantitativa y rápida. La formación de estas especies se ve más favorecida por una mayor concentración del cromo así como por un pH más elevado, cuando no se sobrepasa el valor de pH al cual se inicia la formación de hidróxidos insolubles. Las especies dihidroxo-puenteadas se forman por pasos vía la formación de especies mono-puenteadas y constitución posterior del puente intramolecular.

Por su relevancia en el uso del Cr(III) para el curtido de pieles las reacciones de los oligómeros acuosos hidroxopuenteados con una variedad de aniones se han estudiado en forma intensiva. Las soluciones parcialmente neutralizadas de sulfato crómico son las más ampliamente utilizadas. Estas soluciones contienen una mezcla compleja de especies oligoméricas de Cr(III), que en el proceso de curtido se estima forman ligaduras cruzadas con las cadenas polipeptidas del colágeno, y reaccionan con los grupos carboxilato de los aminoácidos en las mismas cadenas. La composición de las especies activas del Cr(III) no se conoce, pero se cree que el tamaño del oligómero juega un papel importante. Las especies mononucleares de Cr(III) son muy pequeñas para participar en las ligaduras cruzadas, y los oligómeros grandes tetranucleares

o mayores no son efectivos, debido probablemente a que son demasiado grandes para penetrar en las cavidades del colágeno. Los complejos más estudiados son los que contienen sulfato tales como:  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4^+$  y  $(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ .

Las propiedades ácido-base de los complejos polinucleares se relacionan con su reactividad, principalmente con las propiedades ácido-base del agua de coordinación terminal o del hidróxido e hidróxido puente. Los compuestos binucleares que contienen puentes de nitrógeno presentan propiedades ácidas similares a sus análogos aminas o diaminas. El  $\text{pK}_a$  decrece conforme el número de donadores heteroatómicos de nitrógeno se incrementa.

Las propiedades termodinámicas y cinéticas presentan tendencias similares a las que se observan en los complejos mononucleares similares, sin embargo, las características específicas de los complejos polinucleares tienen una influencia considerable. Entre estas características pueden señalarse la carga elevada, los efectos de proximidad y la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares. Las reacciones de formación y rompimiento de puentes proceden a través de procesos espontáneos y catalizados por ácido, siendo este último el proceso dominante para todos los sistemas de Cr(III) estudiados hasta la fecha (Springborg, *op. cit.*).

Se han estudiado exhaustivamente los complejos poliméricos hidrolizados  $[\text{H}_2\text{O}Cr(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$  y  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrOHCr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$  (Thompson y Connik, 1981).

El complejo oxo-punteado  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrOCr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$  se obtiene con bajos rendimientos a partir de la reducción de 1,4-benzoquinona por soluciones acuosas de Cr(II). El producto de hidrólisis de este dímero es el hexacuocromo(III), que resulta también un catalizador moderadamente efectivo para la hidrólisis misma, comportamiento muy sorprendente debido a que la pérdida de agua de la primera esfera de coordinación del Cr(III) es sumamente lenta (Johnston y Holwerda, 1983).

Un complejo trímero de Cr(III) obtenido mediante reflujo de soluciones de perclorato de Cr(III) ha sido también estudiado ampliamente, encontrándose que el número de hidróxidos por átomo de

cromo es de 4/3. Se ha determinado un grado de polimerización de 3 mediante la depresión del punto de congelación (Finholt *et al.*, 1981).

Se ha investigado la estructura del complejo  $\text{Cr}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_7 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  y se ha determinado que consiste en iones oxonio, iones  $\text{Cr}^{3+}$  rodeados octaédricamente por moléculas de agua así como iones sulfato (Gustafsson *et al.*, 1980).

Los complejos heteropolinucleares  $[(\text{OH})\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}]^{2+}$ ,  $[(\text{OH})\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$  y  $[(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH})]^+$  han sido estudiados con objeto de entender la inclusión de los metales de transición en minerales de hierro (Williams, 1987).

*Complejos con ácidos Húmicos y Fúlvicos.* En las aguas naturales, suelos, sedimentos y rocas se han aislado varios cientos de compuestos orgánicos. Muchos de ellos son ligantes potenciales que contienen los grupos donadores usuales basados en los elementos de los grupos V y VI de la tabla periódica.

Los complejos con ligantes orgánicos están sumamente diseminados en la naturaleza, entre los más importantes pueden señalarse los que se forman con los ácidos húmicos y fúlvicos, estos complejos tienen una gran importancia en el ciclo geoquímico (Williams, *op. cit.*; Baker, 1973).

El Cr(III) posee una muy baja solubilidad en el agua subterránea, sin embargo al formar complejos puede permanecer en solución y transportarse por el agua. Las características generales de las interacciones de los metales con los compuestos orgánicos presentes en los suelos pueden aplicarse para el Cr(III), ya que los grupos funcionales en los que se efectúa la lixiviación ion-complejo poseen átomos de N y de O capaces de ligarse con el cromo trivalente, sin embargo, su interacción específica con este metal ha sido poco estudiada.

Los materiales húmicos representan la mayor parte del material orgánico que contiene carbono reducido en la corteza continental y en las aguas naturales, estos materiales poseen un peso molecular comprendido entre 2000 y 300 000. A pesar de la importancia fundamental de estos complejos en el transporte y depósito de muchas especies metálicas, el conocimiento a nivel molecular de los

mismos está todavía en sus inicios. Este nivel insatisfactorio se debe en parte a la manera en que los materiales húmicos solubles son aislados y clasificados de manera un tanto arbitraria.

Los materiales húmicos son los polímeros de color café que se obtienen después de extraer los compuestos de bajo peso molecular de suelos o sedimentos (que incluyen amino-ácidos y carbohidratos). La materia húmica a su vez se divide en tres componentes: ácido húmico el cual es soluble en soluciones básicas, ácido fúlvico que es soluble en soluciones ácidas y básicas, y huminas insolubles. No existen divisiones bien definidas entre estos componentes, todos forman parte de un sistema de polímeros sumamente heterogéneo. Los ácidos húmicos tienen estructuras variables pero básicamente están formados por un núcleo aromático al cual se conectan cadenas laterales con diversos grupos funcionales. Estas moléculas se sabe que contienen grupos carboxilo, fenólicos, hidroxilo, metoxilo, carbonilo y quinona. Los grupos funcionales que se han identificado en los ácidos húmicos también se encuentran en los fúlvicos, pero éstos contienen más grupos de naturaleza ácida, en particular -COOH (Kerndorff y Schnitzer, 1980; Williams, *op. cit.*).

Estos ácidos se comportan como especies cargadas negativamente debido a la ionización de sus grupos ácidos carboxílico e hidroxilo. La neutralización de esta carga, que puede darse debido a interacción con iones metálicos puede originar la floculación de sus coloides y coprecipitación de los metales.

Los ácidos fúlvicos son más solubles y de menor masa que los ácidos húmicos. Su contenido mayor de grupos funcionales significa que son también más efectivos para acomplejar iones metálicos.

Las muchas clases de ligantes y grupos quelatantes en los ácidos húmicos y fúlvicos y los tipos de complejos que forman están entendidos muy precariamente. (Williams, *op. cit.*)

De los grupos funcionales presentes en los ácidos húmicos y fúlvicos, solamente tres tipos controlan la acomplejación orgánica: grupos fenólico hidroxilo, grupos carboxilo, principalmente los orto a los grupos fenólicos, y todos los otros grupos funcionales ionizables.

Los grupos ácidos y ligeramente ácidos de los ácidos húmicos se piensa que se ligan directamente al metal a valores bajos de pH.

A valores altos de pH los metales de transición pueden formar complejos hidroxilo con los ácidos húmicos. Sin embargo, debido a las bajas concentraciones de los metales en el agua natural, estos complejos pueden estar muy disociados y buena parte del metal existir en forma iónica, y de esta manera adsorberse o ligarse a óxidos metálicos, arcillas y coloides. Los estudios de los mecanismos químicos del transporte de metales no son muy exitosos debido a la naturaleza heterogénea de las fases involucradas y al hecho de que estos sistemas pueden estar en desequilibrio durante el tiempo del experimento.

Las constantes de estabilidad de los complejos que se han determinado dependen de las condiciones experimentales en las que se obtuvieron (Jackson *et al.*, 1978).

El pH es un parámetro sumamente importante por su influencia en la ionización ácida y por la posible formación de complejos orgánicos metal-hidroxilo a pH alcalinos. La fuerza iónica es también muy significativa, se ha determinado que el valor de  $\log K$  decrece con el incremento en fuerza iónica. Sin embargo, la estabilidad de los complejos con metales divalentes sigue generalmente la serie de Irving-Williams. Cabe señalar además que los materiales húmicos de diferentes orígenes tienen diversas constantes de estabilidad (Jackson *et al.*, *op. cit.*).

Los ácidos húmicos forman complejos más fuertes con los cationes que los fúlvicos. (Davis y Leckie, 1978)

En general los ácidos fúlvicos del suelo forman los complejos más débiles y los ácidos húmicos de los sedimentos marinos los más fuertes. El Fe(III) y el Al(III) forman complejos muy fuertes con los ácidos húmicos y fúlvicos y compiten por los grupos ligantes fenólicos y carboxílicos. A partir de una serie de experimentos se ha mostrado que en los materiales húmicos existe más de un sitio acomplejante para el Fe(III), uno de ellos liga fuertemente al Fe y le impide participar en reacciones con otras especies presentes, y el otro se encuentra en la superficie de los ligantes del ácido húmico ligado más débilmente y puede ser reducido y acomplejado con relativa facilidad. Los materiales húmicos poseen una gran capacidad para reducir el Fe(III) a Fe(II).

Los polímeros húmicos acuáticos se pueden considerar como

polielectrolitos. El grado de acomplejación de los metales pesados por las sustancias húmicas depende de la concentración de las sustancias húmicas y de la competencia por sitios disponibles de acomplejación entre los metales traza y los cationes principales (Reuter y Perdue, 1977).

Los ácidos húmicos y fúlvicos pueden también actuar como agentes intemperizantes por reacciones de acomplejación. (Williams, *op. cit.*).

La distribución de los metales traza en sistemas acuosos naturales puede estar controlada por liqaduras superficiales en partículas coloidales cubiertas con compuestos húmicos, en mayor grado que por reacciones con óxidos simples en sitios superficiales.

En los suelos y plantas existe un amplio rango de ácidos alifáticos simples, entre ellos los ácidos di- y tri-carboxílicos, como el oxálico, malónico, málico, tartárico y cítrico que poseen roles como liqantes metálicos. Se sabe que las raíces de las plantas exudan un fluido que contiene amino-ácidos y ácidos carboxílicos.

Los amino-ácidos presentes en forma natural son quelantes fuertes de los metales de transición, la presencia del átomo de nitrógeno como donante incrementa en forma considerable las estabilidades termodinámicas en relación a las de los ácidos carboxílicos. Algunos de estos amino-ácidos se han encontrado en soluciones de suelo en concentraciones de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> (Laurie, 1987).

Las sustancias húmicas pueden también adsorberse sobre partículas de goetita proporcionándoles una carga negativa (Tipping y Cooke, 1982).

Las características de los complejos de Fe con sustancias orgánicas naturales son de suma importancia al estudiar la interacción del cromo con el material poroso, ya que el Fe es uno de los elementos capaces de reducir al Cr(VI) en los medios naturales.

Se han realizado algunas investigaciones acerca de las reacciones entre el cromo específicamente y varios ácidos orgánicos así como materia orgánica presente en suelos, varios de estos



estudios se presentan en el capítulo III de este trabajo.

## I.2.2 Cromo Hexavalente

### I.2.2.1 El Cr(VI) en Solución Acuosa

El Cr(VI) presenta un comportamiento simple respecto a la hidrólisis, en el agua se hidroliza fuertemente produciendo especies neutras o aniónicas, en particular:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

El Cr(VI) generalmente no forma complejos con ligandos orgánicos o inorgánicos. A los valores de pH más comunes en las aguas subterráneas, el Cr(VI) se presenta fundamentalmente como ión cromato. El medio que rodea al ion  $\text{Cr}^{6+}$  en el agua es fijo es decir, está ocupado por grupos óxido o hidróxido (Baes y Mesmer, 1976, Cotton y Wilkinson, *op. cit.*). Sin embargo se conocen complejos que se forman en soluciones ácidas, los cuales se presentan en la Tabla I.2.

TABLA I.2  
Complejos del Cr(VI) en Soluciones Ácidas

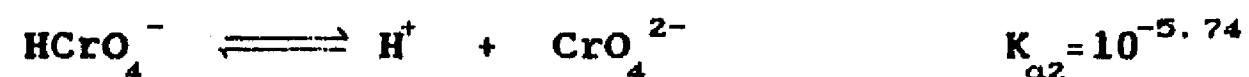
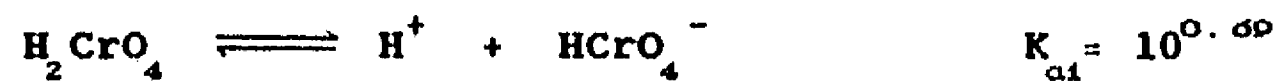
Ligante	Reacción	pK
Fosfatos	$\text{HCrPO}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0.5
	$\text{H}_2\text{CrPO}_7^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0.95
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrO}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$	7.7
$\text{HSO}_4^-$	$\text{HCrO}_4^- + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrSO}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.612
$\text{HSO}_3^-$	$\text{HCrO}_4^- + \text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{CrSO}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-1.55
$\text{HS}_2\text{O}_3^-$	$\text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrX}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-4.0
(X = $\text{HS}_2\text{O}_3^-$ )		
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CrO}_5\text{C}_2\text{O}_4$	18*
NCS <sup>-</sup>	$\text{HCrO}_4^- + \text{NCS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrO}_5\text{SCN} + \text{H}_2\text{O}$	200*

$$K = \frac{[\text{XCrO}_5]}{[\text{H}^+][\text{X}][\text{HCrO}_4^-]}$$

(Charlot, 1983; Beattie y Haight, 1972)

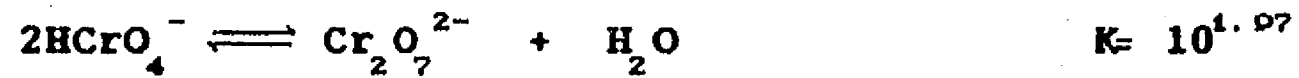
Los ésteres de cromato generalmente poseen ligaduras crono-oxígeno, sin embargo, el ion tiosulfato-cromato que se supone está ligado a través del azufre es el éster con la mayor constante de acomplejación. La estabilidad de los ésteres es función de la basicidad del átomo de coordinación y de la fuerza del enlace con el cromo (Beattie y Haight, *op. cit.*).

Las principales reacciones en solución acuosa para el Cr(VI) son los equilibrios ácido-base:



$K_{a1}$  y  $K_{a2}$  son las constantes de acidez correspondientes a cada equilibrio.

Cuando su concentración es superior a 520 mg/l se produce también la reacción de dimerización:



$K$  es la constante correspondiente a este equilibrio (Shen-Yang y Ke-An, 1986).

A pH=0 se reporta la protonación del  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ :



En soluciones ácidas y concentraciones de Cr(VI) mayores a 52mg/l (1 M) predomina el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , y en soluciones básicas predomina el  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Al disminuir la concentración de cromo hexavalente la proporción de dicromato disminuye hasta llegar a ser insignificante. La variación de la abundancia relativa de las especies del cromo en solución acuosa en función del pH a  $\mu = 0$ , para diferentes concentraciones de Cr(VI) puede observarse en las figuras : 1.3, 1.4, y 1.5 elaboradas para Cr =50mg/l (0.96M), 50mg/l ( $9.6 \times 10^{-4}$  M) y 1mg/l ( $1.92 \times 10^{-5}$  M) respectivamente.<sup>2</sup>

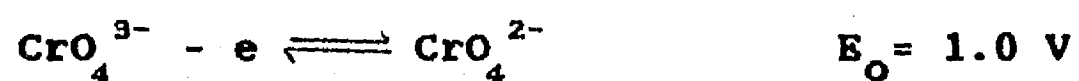
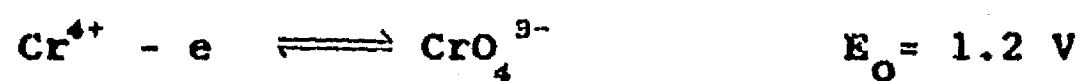
<sup>2</sup> Los diagramas se elaboraron con un programa proporcionado por A. Queré T., Fac. Química, UNAM. Se utilizaron los siguientes valores

Se advierte una clara diferencia entre las concentraciones máxima y mínima principalmente en la región de pH comprendida entre 0 y 7 ; para 50mg/l de cromo la proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  es mayor que la de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , y para 1 mg/l las proporciones se invierten significativamente. En las figuras I.6, I.7 y I.8 se presentan diagramas de abundancia relativa de especies en función de la concentración de cromo ( $\text{pCr}$ )<sup>3</sup> para valores de pH 6.00, 7.00 y 8.00 respectivamente. En estas figuras se advierte que el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  deja de tener importancia a valores más altos de concentración total de cromo al incrementarse el pH, así se observa una concentración despreciable de dicromato a  $\text{pCr}_{\text{total}} > 3.0$  para pH=6.0, a  $\text{pCr}_{\text{total}} \geq 2.0$  para pH=7.0, y a  $\text{pCr}_{\text{total}} \geq 1.0$  para pH=8.0.

Aunque la concentración de cromo en el agua subterránea puede ser elevada debido a procesos de contaminación, generalmente no es superior a 50mg/l por lo que no se llega a producir una cantidad considerable de dicromato por dimerización.

### I.2.3 Oxido-Reducción

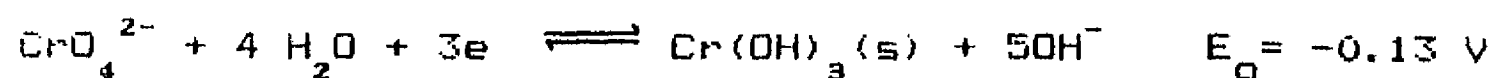
El cromo puede existir en diversos grados de oxidación. A continuación se presentan los valores para los potenciales de oxidación.



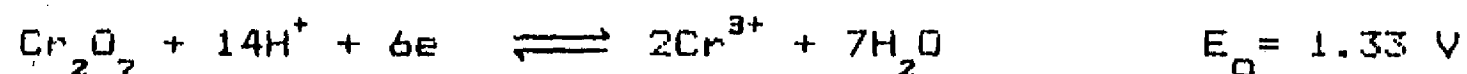
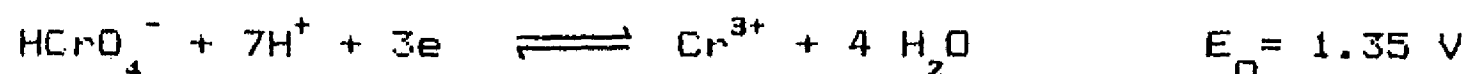
<sup>2</sup> para su construcción:  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \log \beta_{p,1} = 6.51$ ,  $\log \beta_{p,2} = 6.31$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^- \log K = 0.0$ ,  $2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ \log K = 14.55$ .

<sup>3</sup>  $\text{pCr} = -\log$ aritmo de la concentración de Cr

En solución básica:



En solución ácida:



(Nieboer y Jusys, *op. cit.*; Charlot, *op. cit.*).

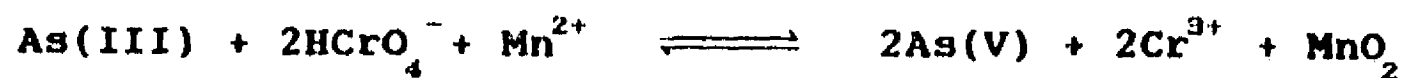
En la Figura I.9 se presenta el diagrama de Frost para el cromo en solución ácida. Las pendientes de las líneas proporcionan los potenciales de reducción para cada una de los pares redox. Los puntos que corresponden al Cr(V) y Cr(IV) son supuestos aunque probablemente correctos desde el punto de vista cualitativo. El diagrama predice que el Cr(IV) dismuta, reacciona con Cr(VI) o se reduce fácilmente a Cr(III).

Se han sintetizado un número limitado de compuestos de Cr(V) como  $\text{CrOCl}_5^{2-}$ , se ha observado también la formación de este grado de oxidación en la oxidación del ácido oxálico por Cr(VI) y en la reducción de Cr(VI) por isopropanol, ambas reacciones en medio ácido. Solamente algunos compuestos de Cr(IV) han sido sintetizados como por ejemplo el  $\text{K}_2\text{CrF}_6$ . Como ya se señaló el Cr(II) es un agente reductor fuerte en solución acuosa.

La velocidad de oxidación del  $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{2+}$  a  $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ , por  $\text{CrO}_4^{2-}$  conduce a inferir la formación de un producto intermedio en estado de oxidación V y la participación del ión dicromato.

Se ha estudiado la reducción del Cr(VI) en soluciones de oxalato ácidas y se ha observado que la velocidad es máxima a un pH igual al valor del  $\text{pK}_1$  del ácido oxálico, y que la misma no se produce a un pH igual al  $\text{pK}_2$  de dicho ácido. Esta reacción ha proporcionado evidencias de la formación de un complejo activado hexa-coordinado.

Si se agregan ciertos agentes reductores el Cr(VI) puede oxidar especies que aisladamente no podrían reaccionar por razones termodinámicas. Esto se observa por ejemplo en la oxidación del  $\text{Mn}^{2+}$  que se produce al encontrarse en presencia de As(III):



En relación a las principales características de los estados de oxidación del cromo en solución acuosa ácida pueden señalarse las siguientes: a) Las especies del Cr(VI) se derivan del  $\text{CrO}_4^{2-}$  que forma rápidamente ésteres en solución ácida; b) Las especies del Cr(V) se derivan del  $\text{CrO}_4^{3-}$  y permanecen el tiempo suficiente para permitir ser observadas por espectroscopía; c) Las especies del Cr(IV) son octaédricas y lábiles; d) Las especies del Cr(III) son octaédricas e inertes.

#### I.2.3.1 Oxido-Reducción y pH

Los equilibrios en solución acuosa para las diferentes especies del cromo en función del pH y del potencial de óxido-reducción (Eh) han sido graficados en diagramas por Pourbaix (1963) y se presentan en la Figura I.10. Sin embargo, para aplicar este tipo de diagrama a los medios naturales se debe considerar la cinética lenta de los equilibrios y el hecho de que solamente son estables los grados de oxidación III y VI en este tipo de medios.

El potencial de óxido-reducción (Eh) y el pH del medio determinan las especies en que puede estar presente este elemento. A los valores de pH comunes en las aguas subterráneas (6 a 8), el Cr(VI) en forma de  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  predomina en condiciones oxidantes, es decir a valores altos de Eh, y el Cr(III) en forma de  $\text{Cr(OH)}_2^+$  en condiciones más reductoras, o sea a valores inferiores de Eh. La primera condición se tiene en acuíferos someros y zonas cercanas al nivel freático y la segunda en regiones más profundas.

#### I.2.4 Precipitación

Las reacciones de precipitación afectan el movimiento de los contaminantes en el agua, ya que los eliminan de la fase líquida fijándolos en la matriz rocosa e impidiendo de esta manera su transporte.

Al incrementar el pH de una disolución de Cr(III) precipita

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  en estado de hidratación no definido. El producto de solubilidad del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  es de  $10^{-30}$  (Fig. I.11). El Cr(III), al formar hidróxido muy poco soluble, puede precipitar y cesar de esta manera su movimiento. Rai *et al.* (*op. cit.*) determinaron una cinética rápida para la precipitación, además de un comportamiento anfotérico para el  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , con una solubilidad mínima para valores de pH entre 6.5 y 10. La solubilidad obtenida por dichos autores, considerando la formación de complejos hidróxido y de especies polinucleares resulta menor que la reportada con anterioridad por Baes y Mesmer (1976) y por Hem (1977). Además, en presencia de Fe(III) a temperatura ambiente, se puede formar el precipitado  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ , cuyo producto de solubilidad es menor al correspondiente para el  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , (Sass y Rai, 1987), por lo que la concentración de cromo en solución resulta varios órdenes de magnitud inferior en presencia que en ausencia de hierro, situación que puede presentarse en acuíferos constituidos por partículas aluviales recubiertas con hidróxido de hierro.

Existen numerosos cromatos poco solubles, como los de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ . Los iones  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , y alcalinos producen cromatos solubles (Charlot, 1983). Por ello, debido al tipo de iones disueltos en las aguas naturales, el Cr(VI) no forma compuestos insolubles. Sin embargo, en ciertas condiciones puede reducirse a Cr(III) por la presencia de materia orgánica o de  $\text{Fe}^{2+}$  y precipitar como Cr(III).

Es necesario considerar que además del pH, de las condiciones óxido-reductoras del medio expresadas en el valor del Eh, del estado de oxidación en que se encuentre el contaminante y de la presencia de hierro en el medio, la solubilidad del cromo depende de otros procesos como la formación de complejos de Cr(III).

### I.2.5 Adsorción

La adsorción es a veces el control más significativo con respecto a la distribución de especies. (Williams, *op. cit.*).

La asociación metal traza-partícula sólida puede darse a través de la adsorción de los iones metálicos en los óxidos superficiales, intercambio iónico dentro de minerales arcillosos,

acomplejación por materia orgánica que se encuentre como recubrimiento de partículas, o adsorción del complejo metal-liqante sobre la partícula. Los iones metálicos pueden tener mayor afinidad para coordinarse con los grupos quelantes de los ácidos húmicos y fúlvicos adsorbidos que con los lugares de adsorción de los óxidos superficiales. Cabe señalar que algunos complejos con liqantes orgánicos naturales se liqan fuertemente a óxidos superficiales, mientras que otros no se adsorben de manera significativa (Davis y Leckie, *op. cit.*).

Pueden producirse procesos de adsorción sobre la materia orgánica que interacciona fuertemente con la arcilla y otras fases minerales. Se ha observado también que los ácidos orgánicos se adsorben fuertemente a partículas de  $\text{CaCO}_3$  que se precipitan y de esta manera los metales se co-precipitan (Jackson *et al.*, *op. cit.*).

Se ha determinado que el principal mecanismo de retención del cromo disuelto, en la matriz del medio poroso, es la adsorción, a través de este proceso puede modificarse la velocidad de transporte de este contaminante respecto a la del agua subterránea. El grado de adsorción del elemento dependerá de su estado de oxidación, de las características químicas y mineralógicas de la matriz sólida, y de la composición general del agua subterránea.

Por la importancia de la adsorción en el movimiento de los metales y en particular del cromo en el agua subterránea, se discute con mayor amplitud en el capítulo III.

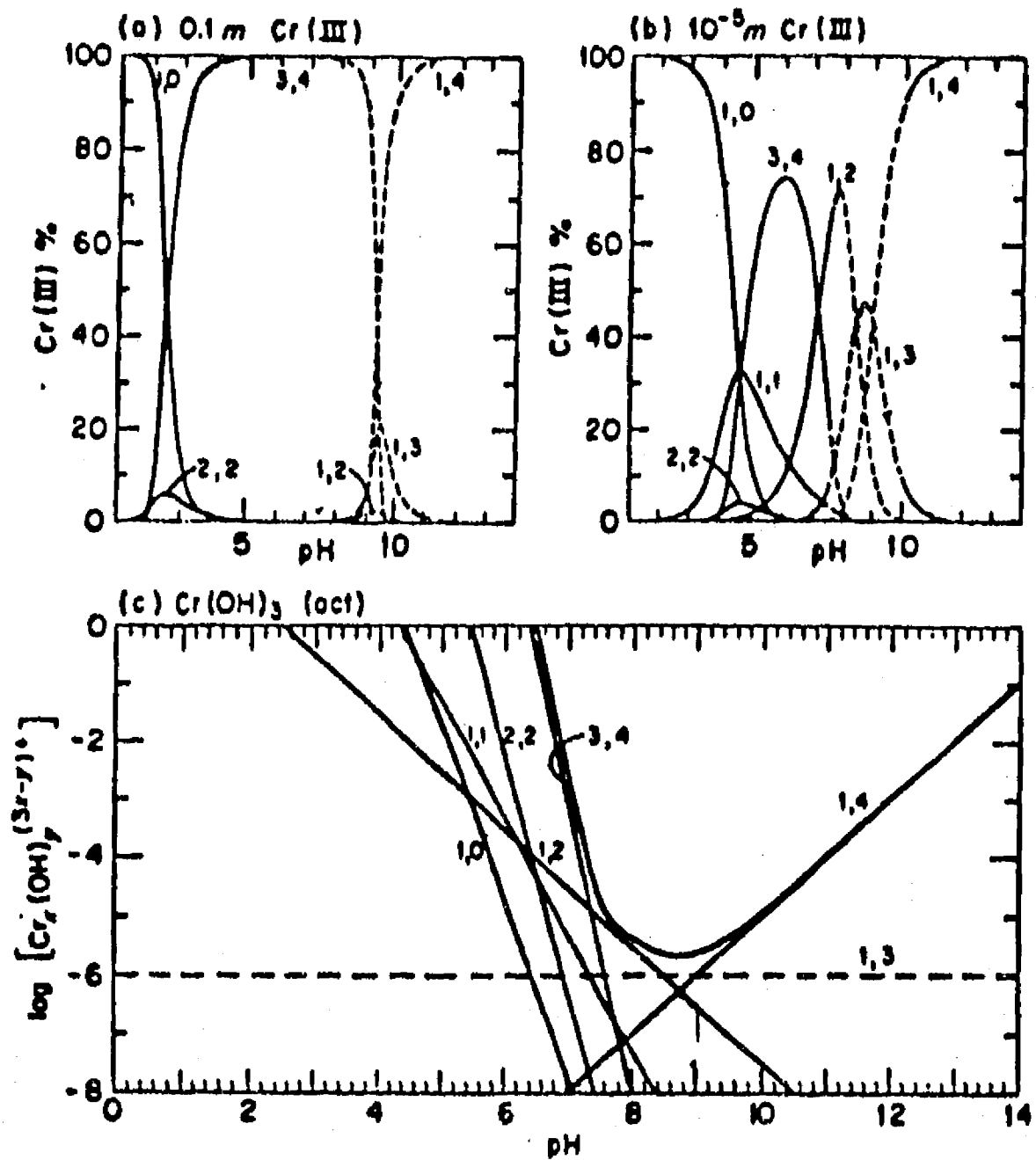


Figura 1.1. Diagrama de Distribución de los Productos de Hidrólisis del Cromo.  $I=0.1m$ ,  $T=25^{\circ}C$ . a)  $Cr(III)$   $0.1m$ . b)  $Cr(III)$   $10^{-5} m$ . c) Soluciones Saturadas en  $Cr(OH)_3$ . Las líneas punteadas en a y b corresponden a regiones sobresaturadas respecto a  $Cr(OH)_3$ . La línea gruesa de c representa la concentración total de  $Cr(III)$  (Baes y Mesmer, 1976). En las aguas naturales no se ha observado la formación significativa de las especies polinucleares  $Cr_2(OH)_2^{4+}$  (2,2 de la figura) ni  $Cr_3(OH)_4^{5+}$  (3,4 de la figura).



73+

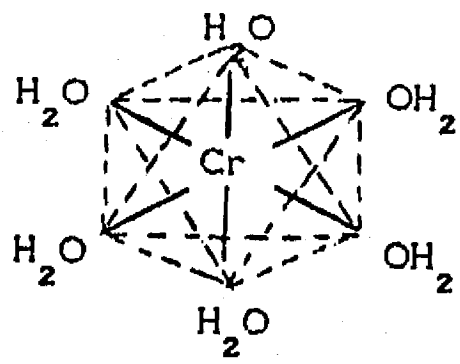


Figura 1.2 Estructura del ion Hexacuocromo (III) (Larkworthy y Nolan, 1987).

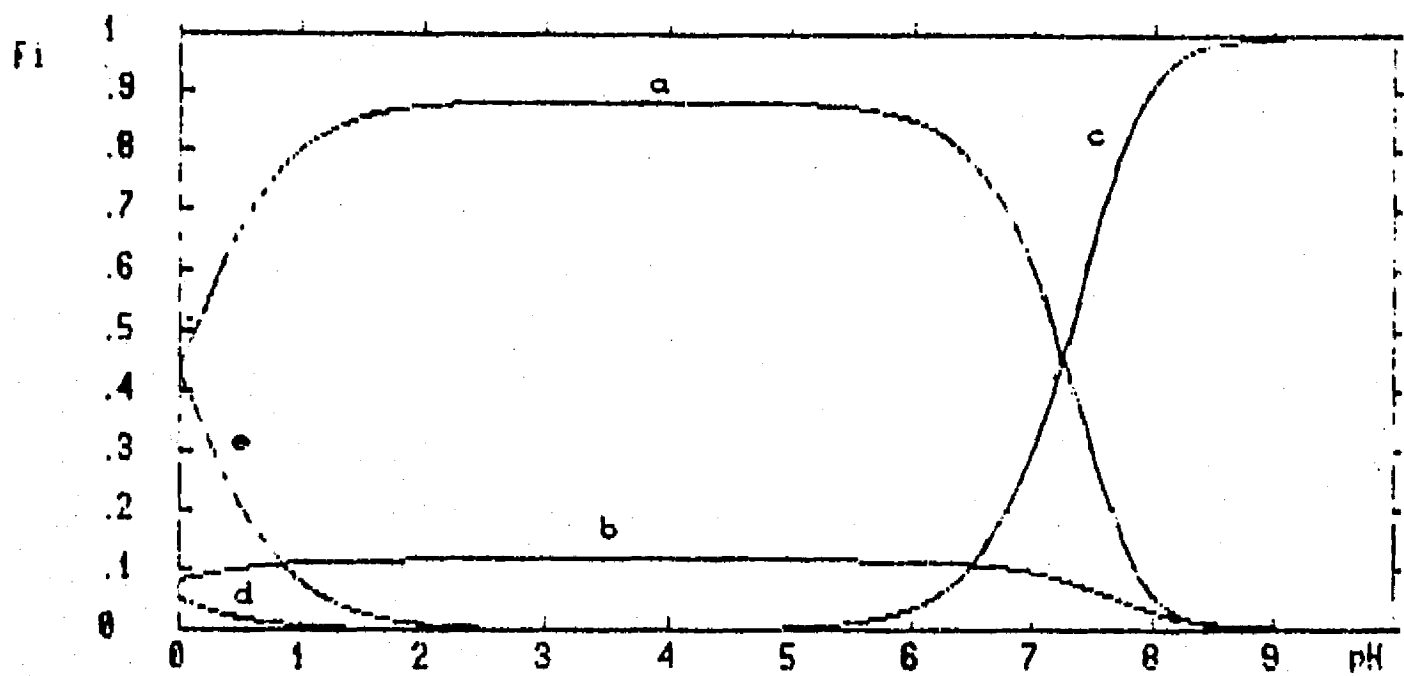
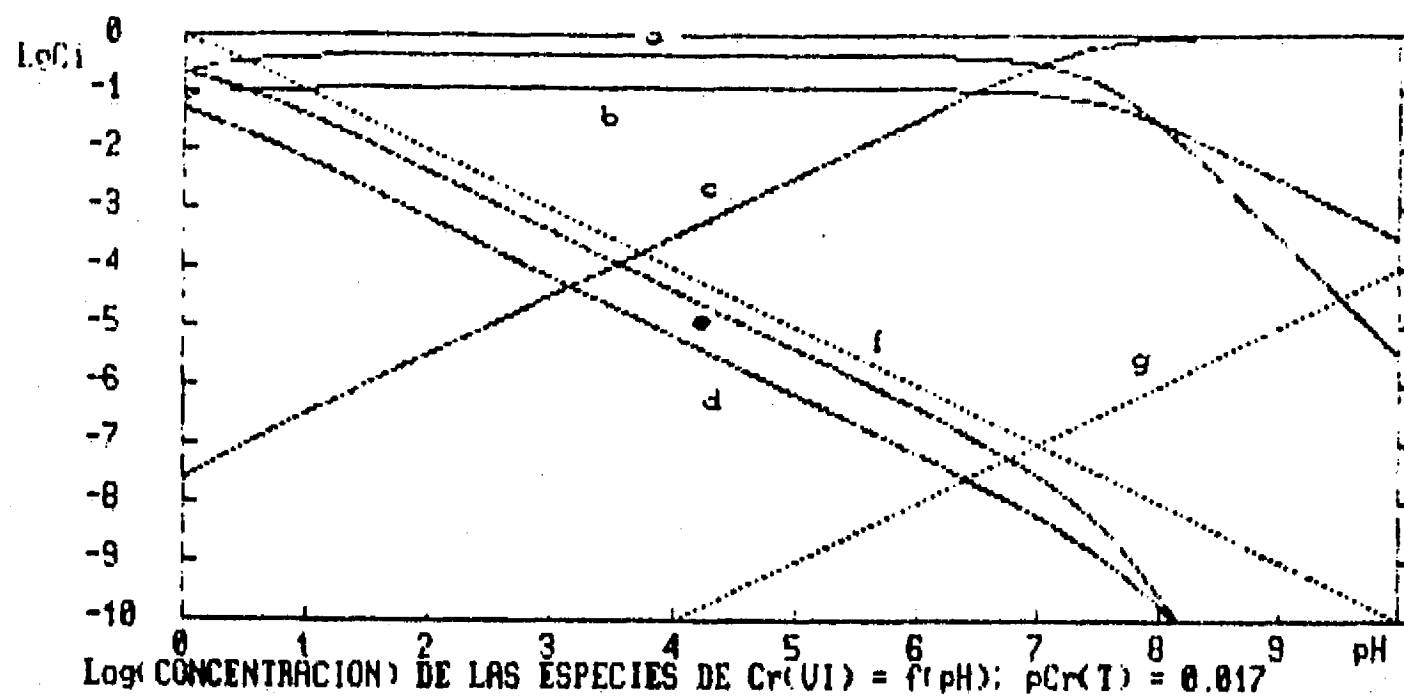


Figura I.3 Diagramas en Función del pH para una Concentración de Cr(VI) = 50 g/l y  $\mu=0$ . A) Predominio de Especies, B) Abundancia Relativa de Especies.  $a=Cr_2O_7^{2-}$ ,  $b=HCrO_4^-$ ,  $c=CrO_4^{2-}$ ,  $d=H_2CrO_4$ ,  $e=HCr_2O_7^-$ ,  $f=H^+$ ,  $g=OH^-$ .  $C_i$  es la concentración molar de cada especie.  $F_i$  es la concentración de cada especie entre la concentración total.

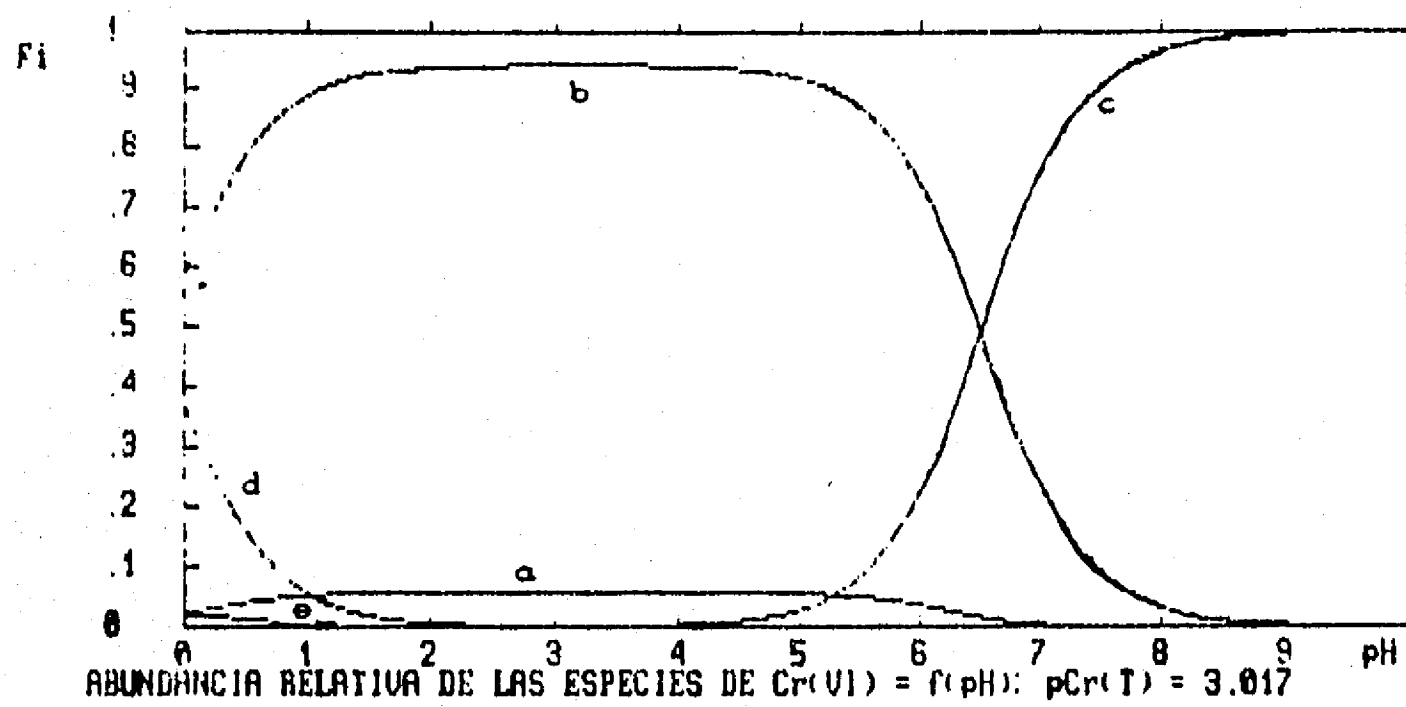
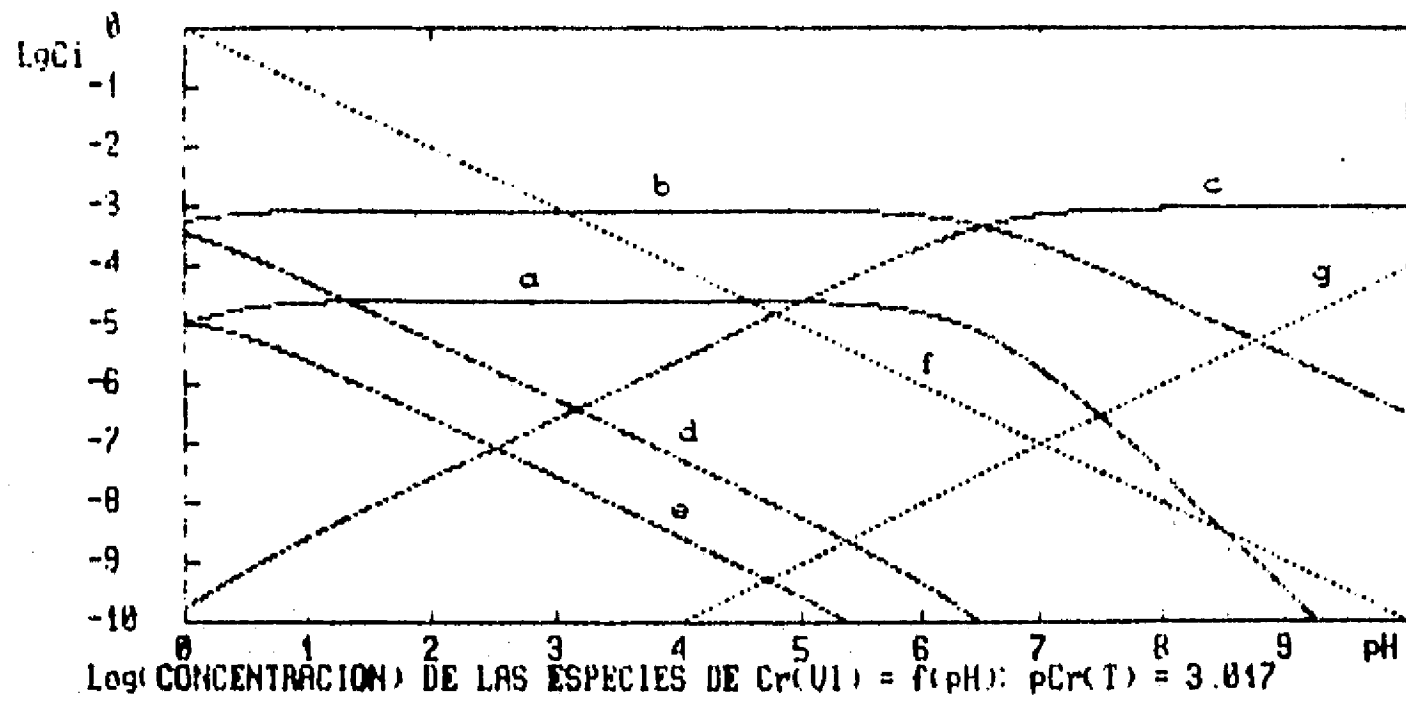


Figura I.4 Diagramas en Función del pH para una Concentración de Cr(VI) = 50 mg/l y  $\mu=0$ . A) Predominio de Especies, B) Abundancia Relativa de Especies.  $a=Cr_2O_7^{2-}$ ,  $b=HCrO_4^-$ ,  $c=CrO_4^{2-}$ ,  $d=H_2CrO_4$ ,  $e=HCr_2O_7^-$ ,  $f=H^+$ ,  $g=OH^-$ .  $C_i$  es la concentración molar de cada especie.  $F_i$  es la concentración de cada especie entre la concentración total.

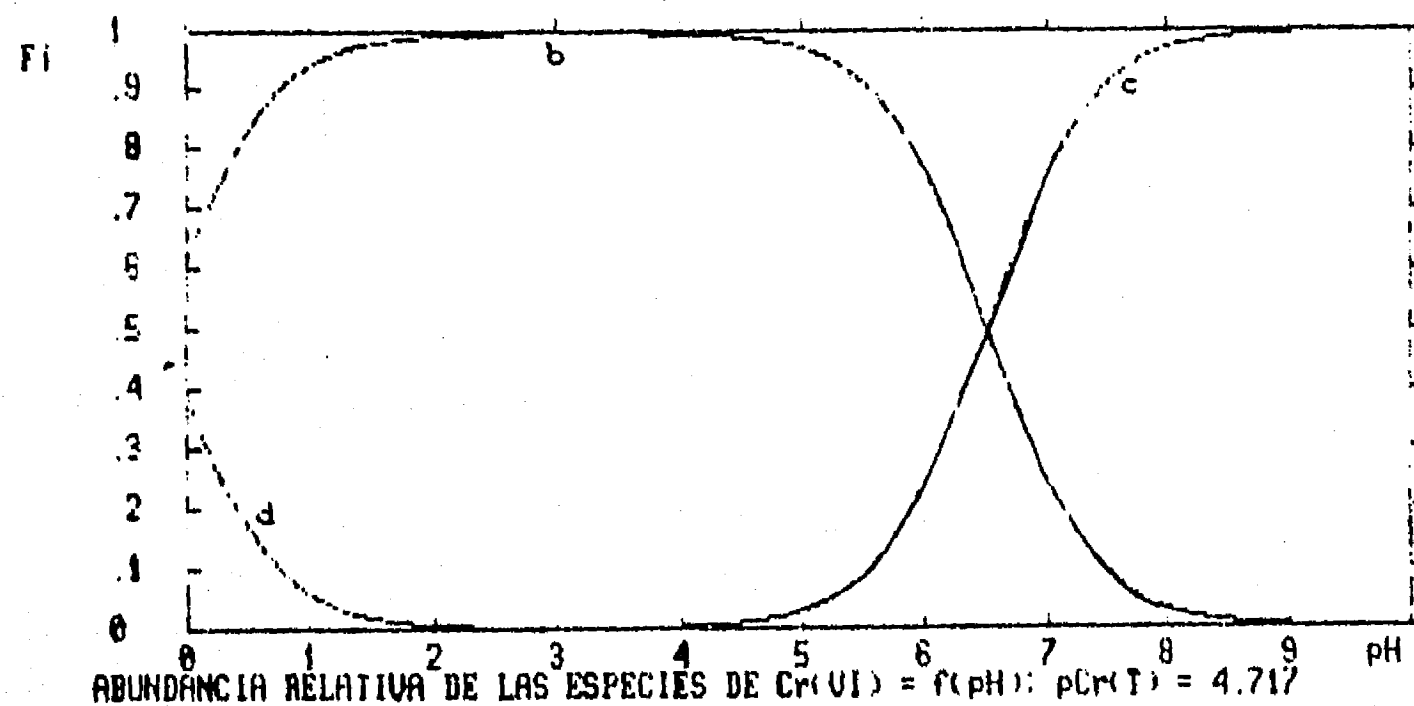
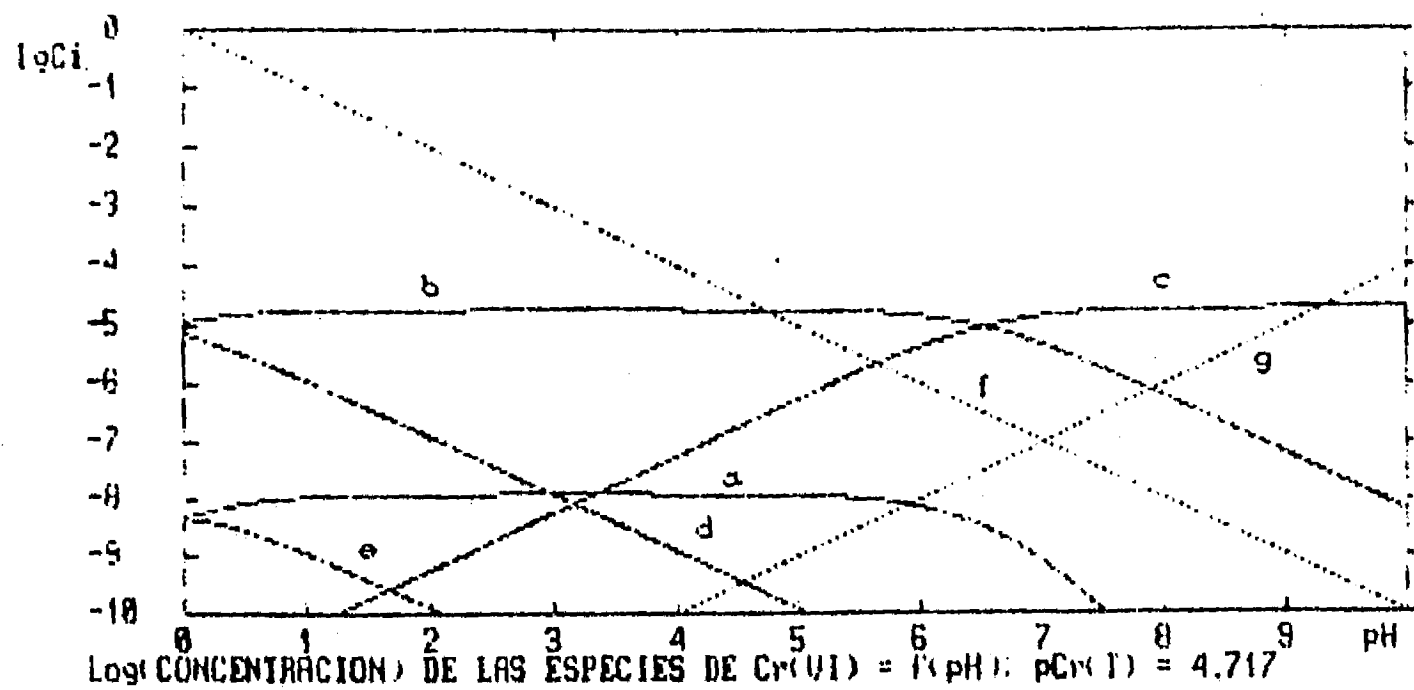


Figura 1.5 Diagramas en Función del pH para una Concentración de Cr(VI) = 1 mg/l y  $\mu=0$ . A) Predominio de Especies, B) Abundancia Relativa de Especies.  $a=Cr_2O_7^{2-}$ ,  $b=HCrO_4^-$ ,  $c=CrO_4^{2-}$ ,  $d=H_2CrO_4$ ,  $e=HCr_2O_7^-$ ,  $f=H^+$ ,  $g=OH^-$ .  $C_i$  es la concentración molar de cada especie.  $F_i$  es la concentración de cada especie entre la concentración total.

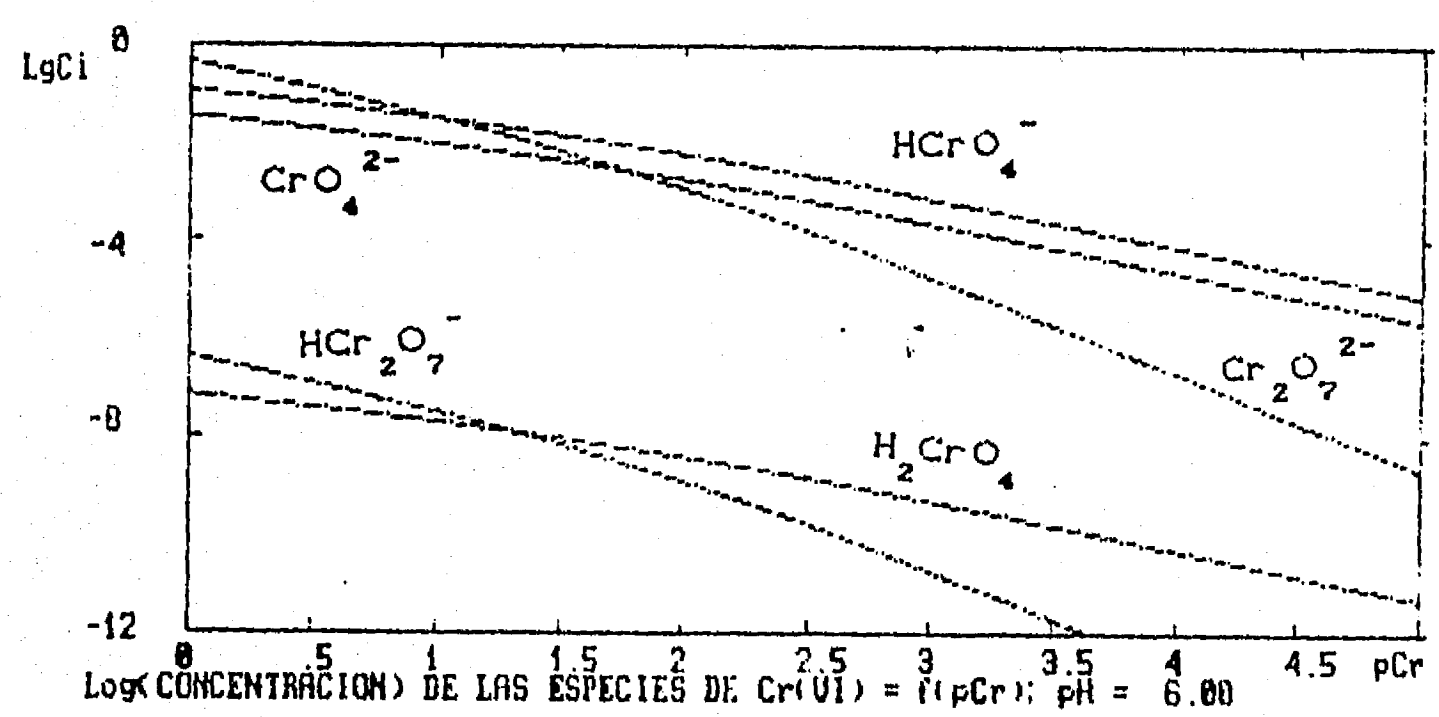
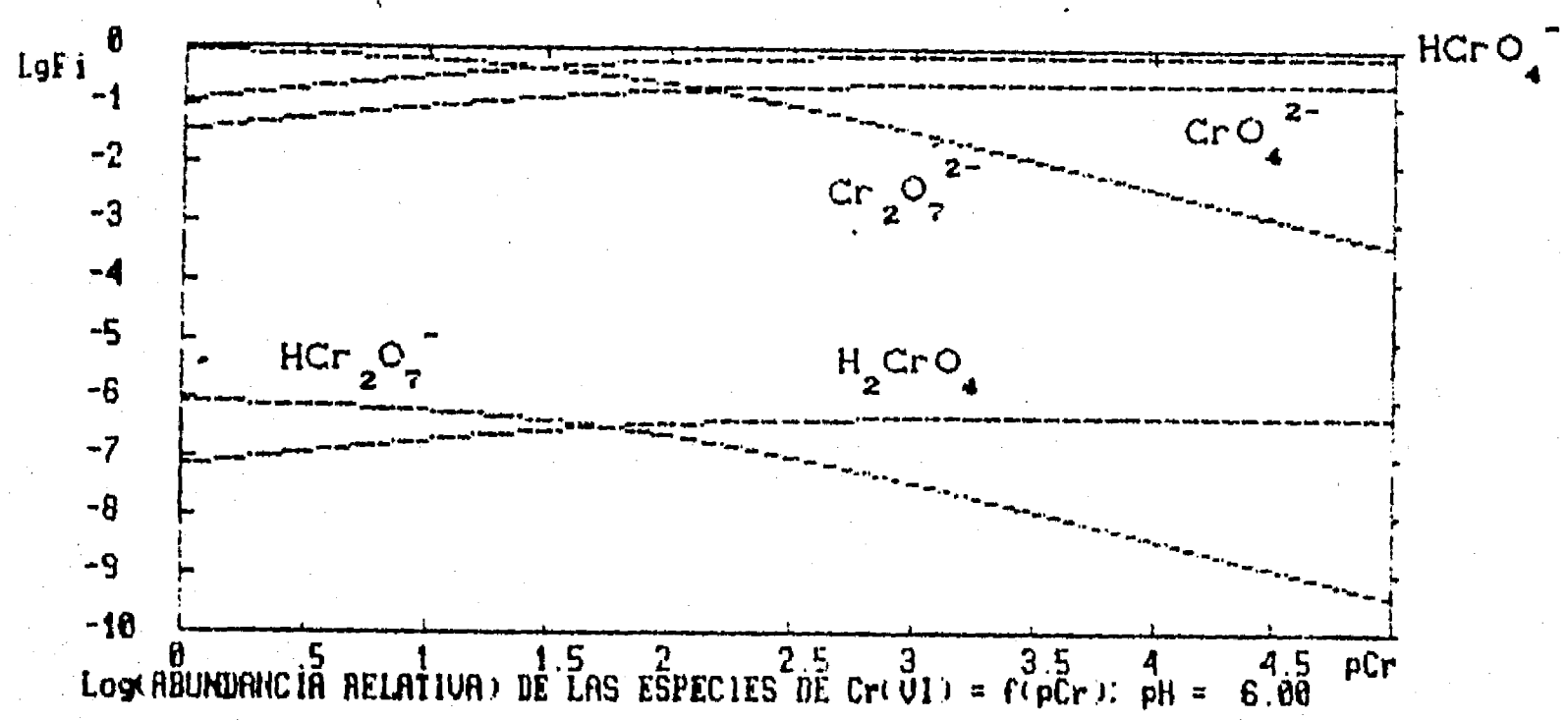
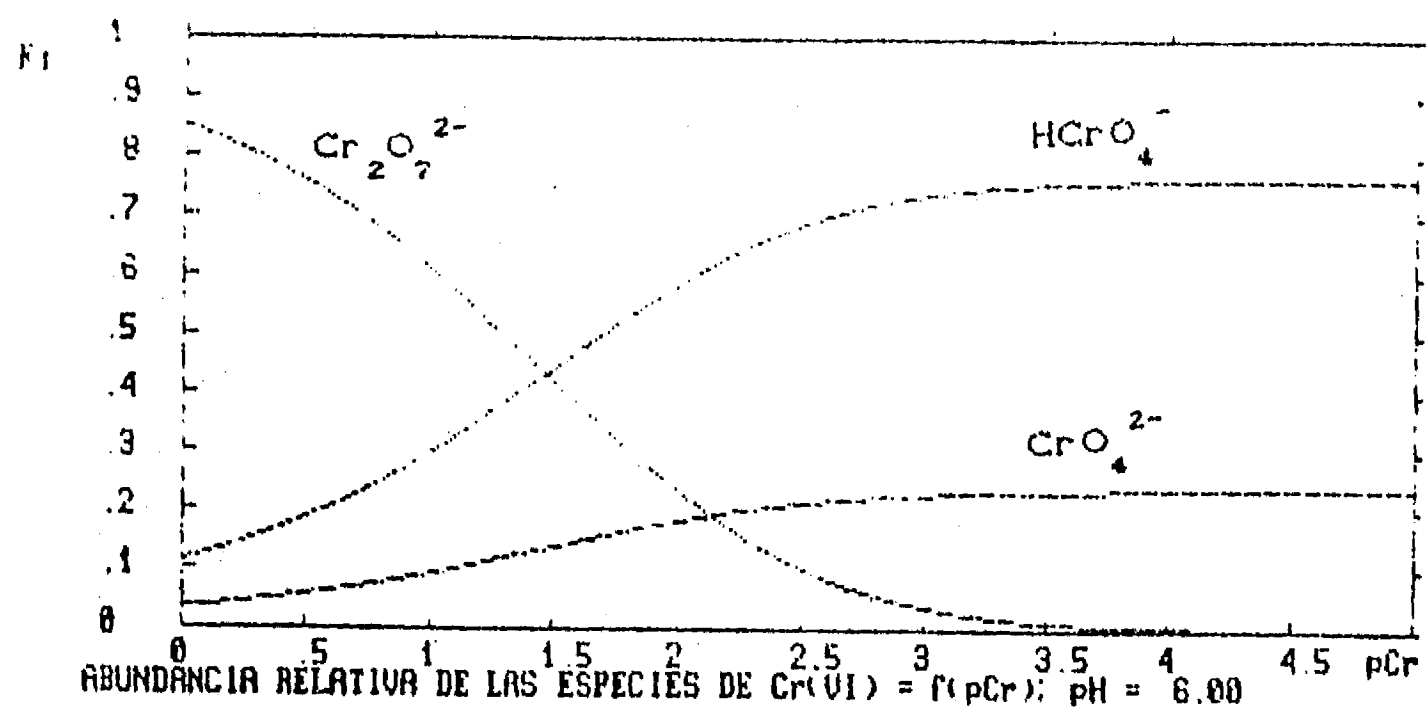


Figura 1.6 Diagramas de A) Abundancia Relativa, B) Logaritmo de Abundancia Relativa y C) Logaritmo de Concentración para las Especies de Cr(VI) a pH = 6.00.

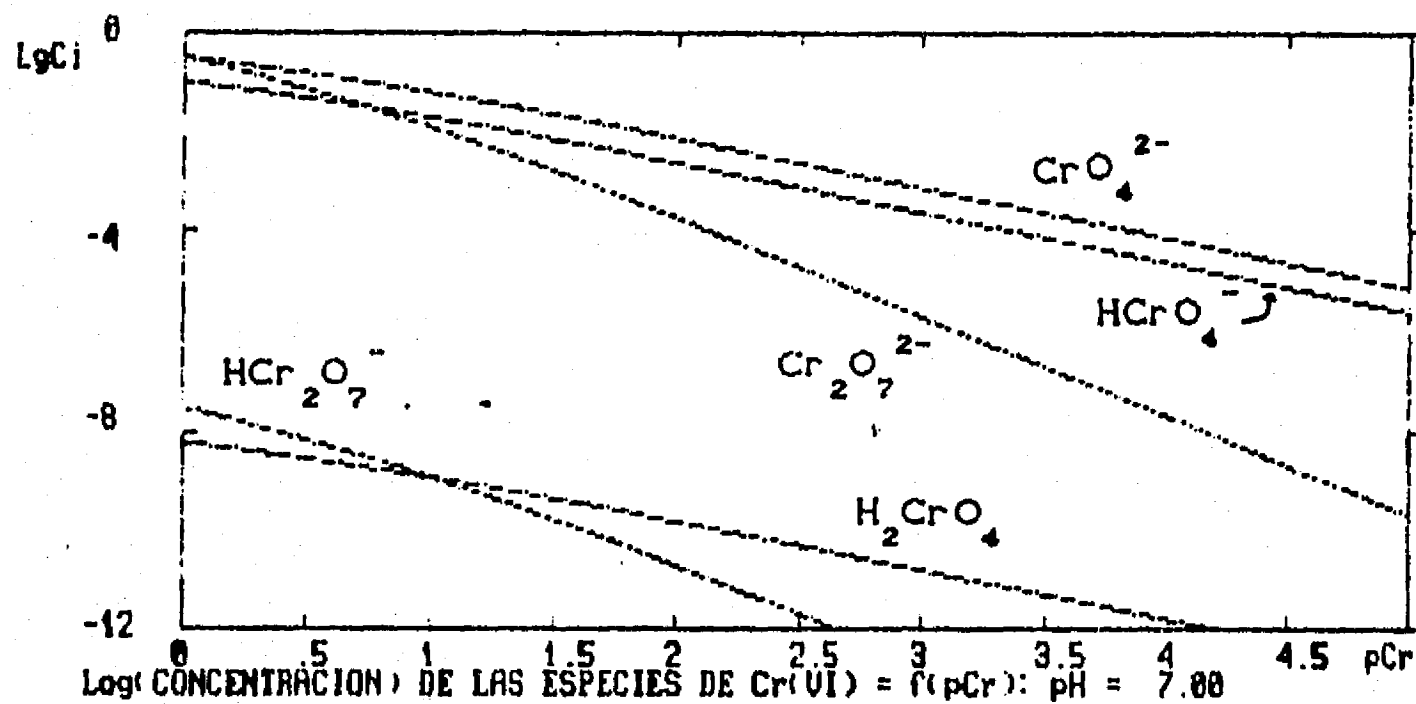
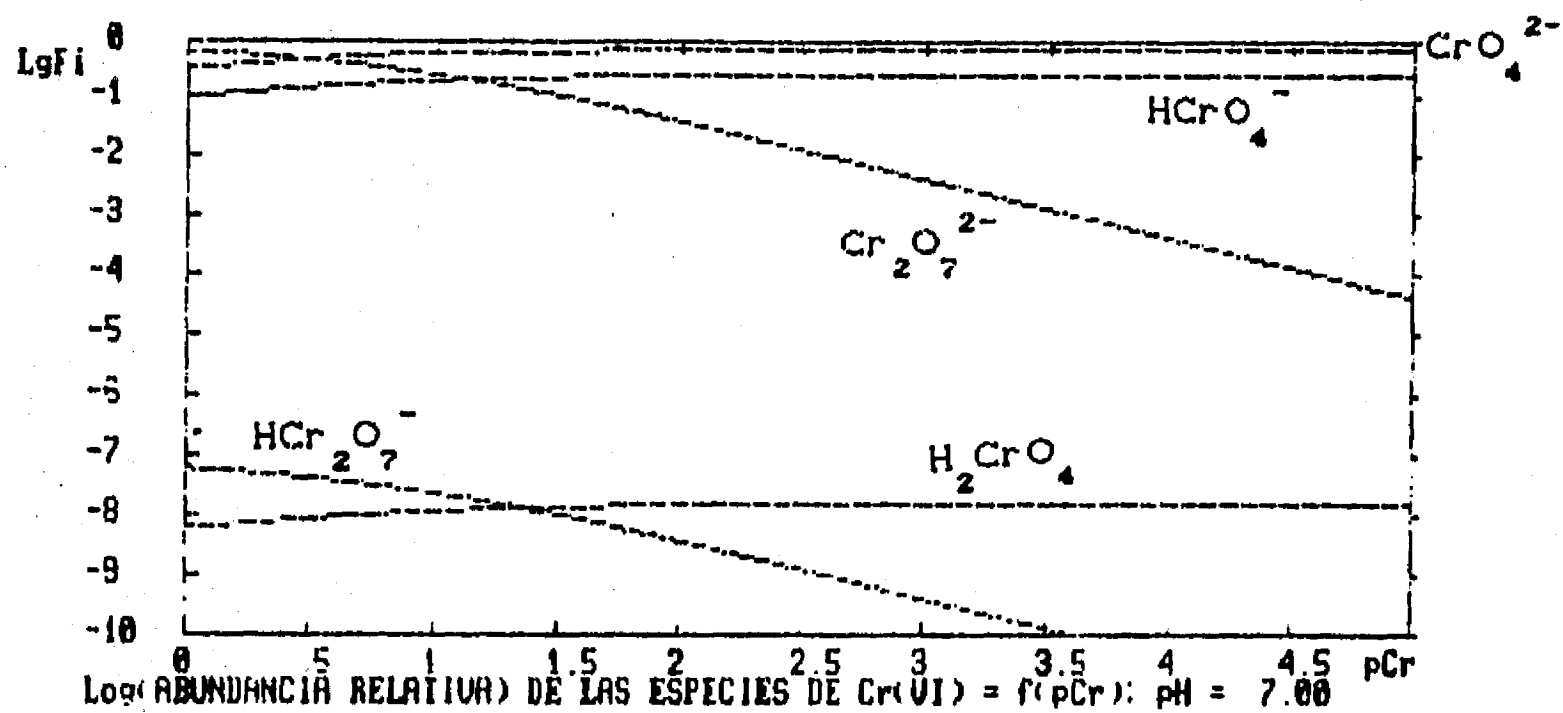
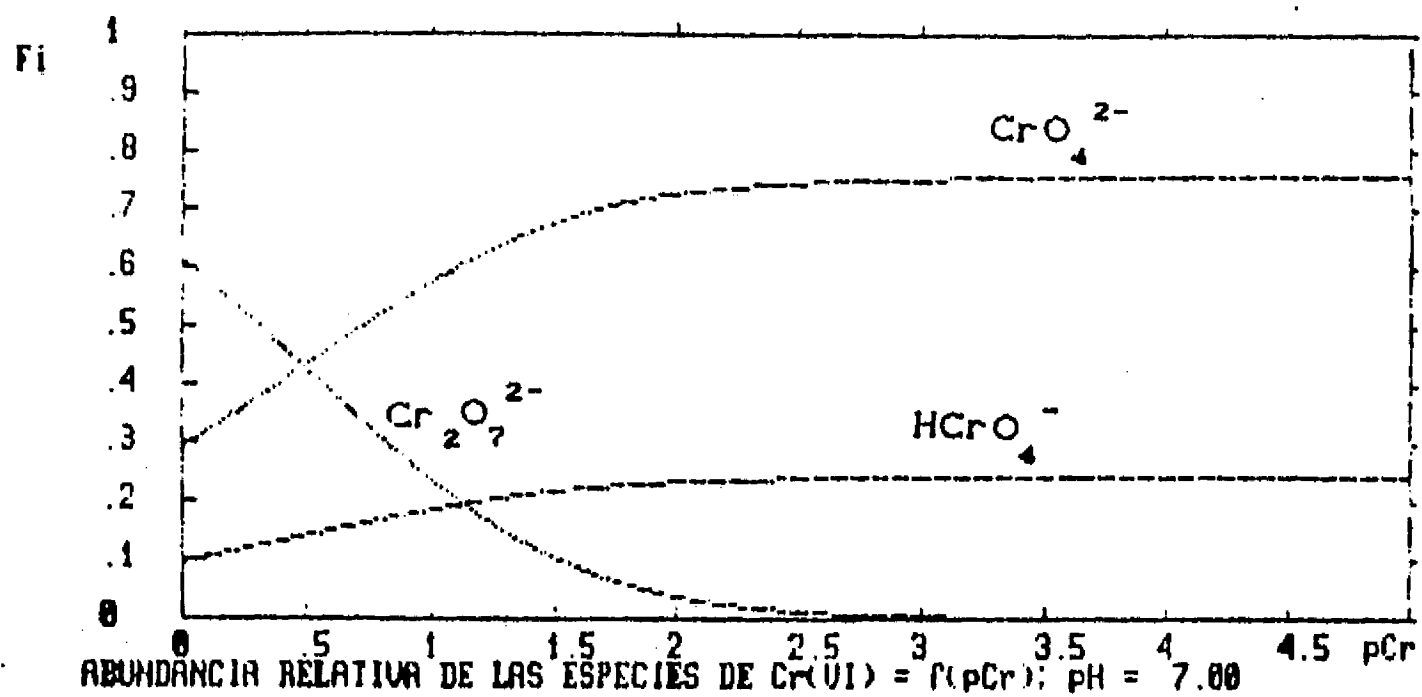


Figura I.7 Diagramas de A) Abundancia Relativa, B) Logaritmo de Abundancia Relativa y C) Logaritmo de Concentración para las Especies de Cr(VI) a pH = 7.00.

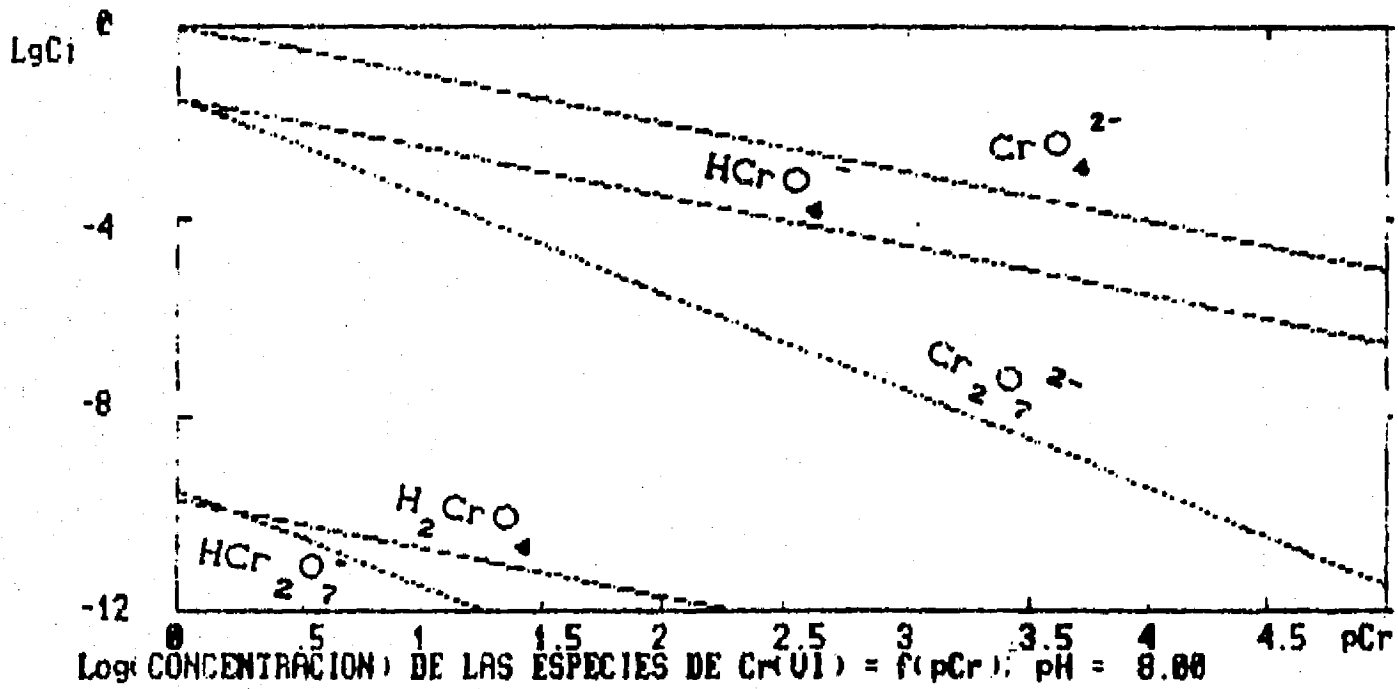
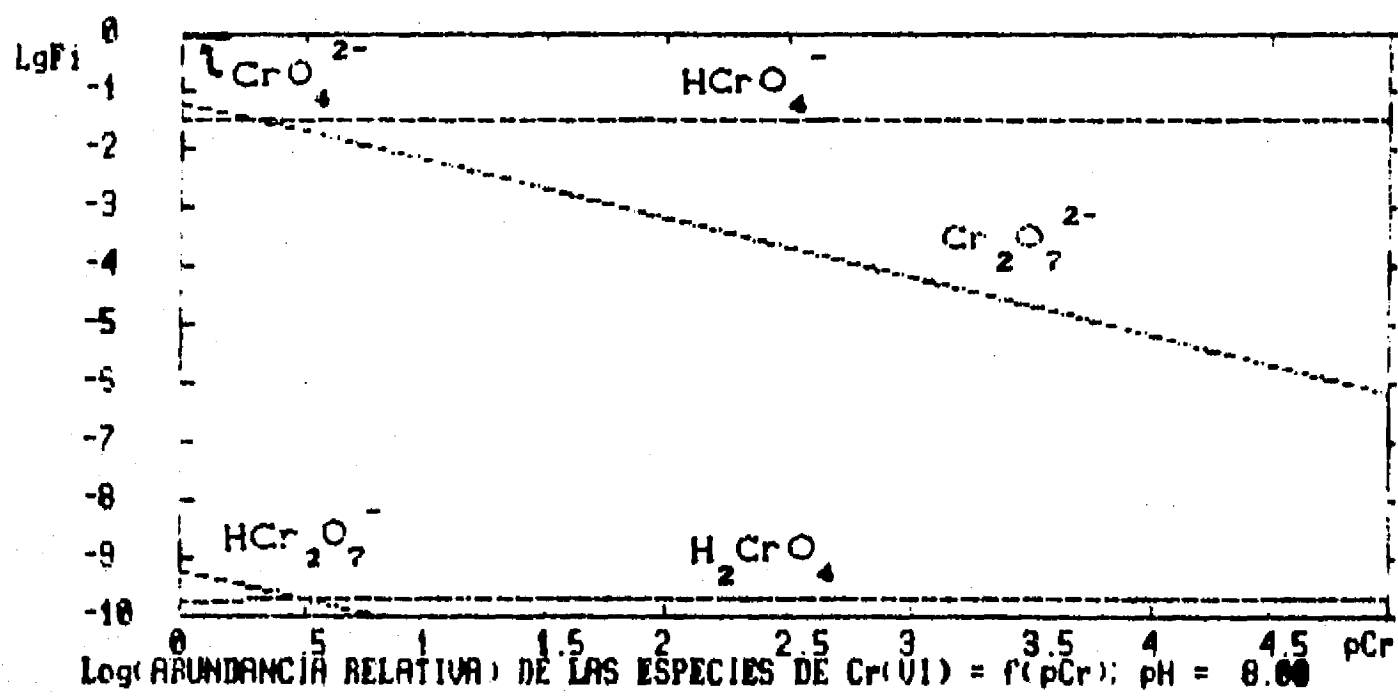
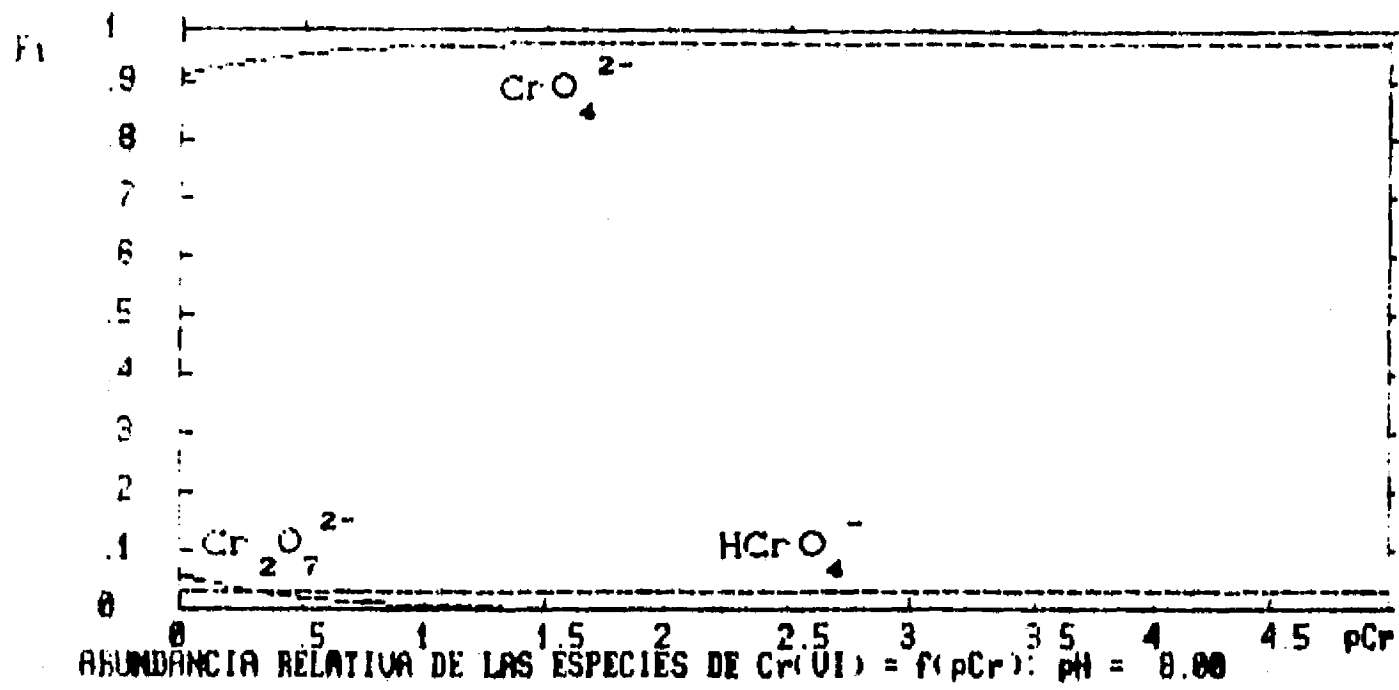
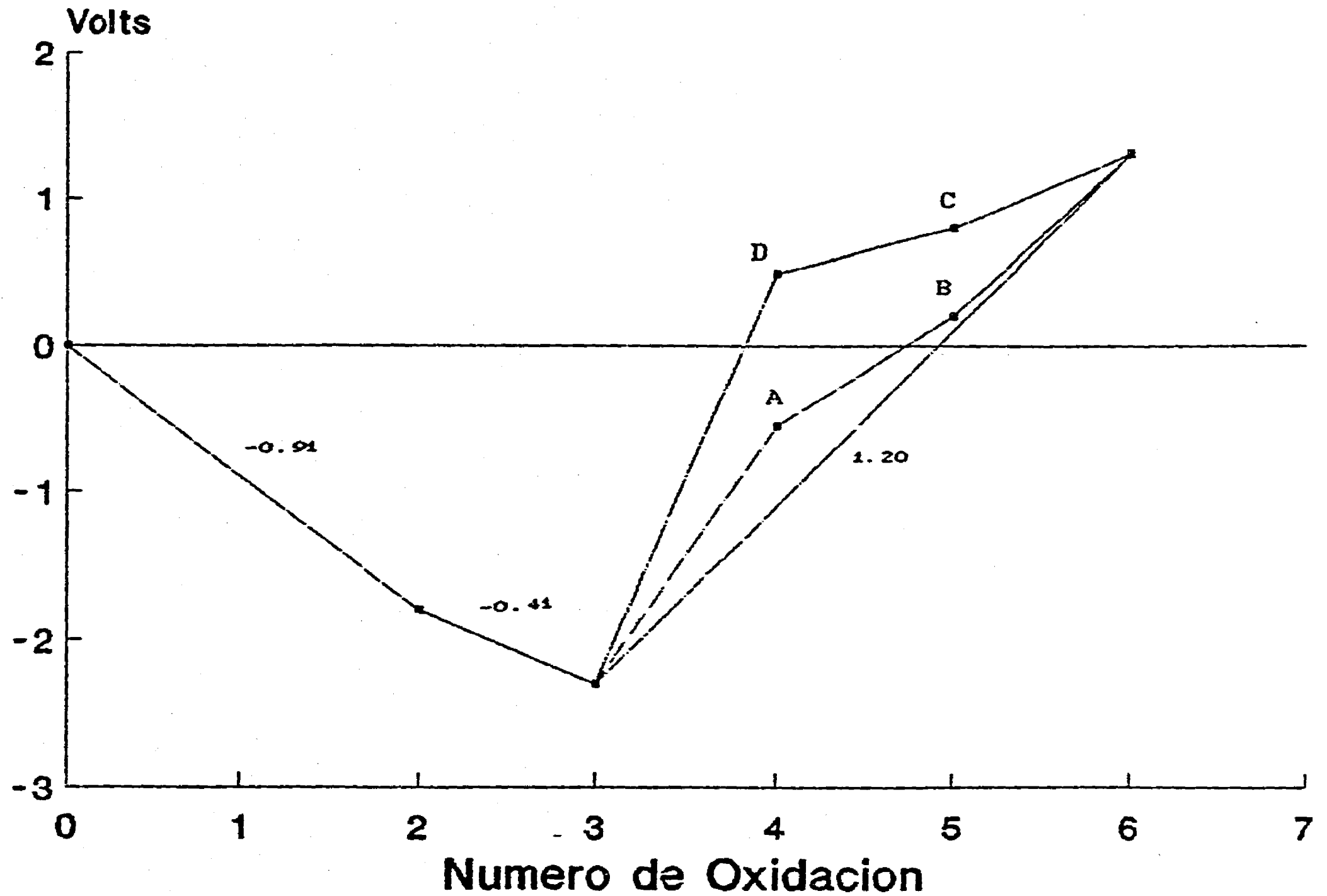


Figura 1.8 Diagramas de A) Abundancia Relativa, B) Logaritmo de Abundancia Relativa y C) Logaritmo de Concentración para las Especies de Cr(VI) a pH = 8.00.

# Diagrama de Frost para el Cromo



I.9 Diagrama de Frost para el cromo. El punto A se estimó de la captura de Cr(IV) por Ce(III), el punto C de la reducción reversible de Cr(VI) a Cr(V) por el Fe(II), y los puntos B y D de la captura de Cr(IV) por Cr(VI) (Tomado de Beattie y Haight, 1972).



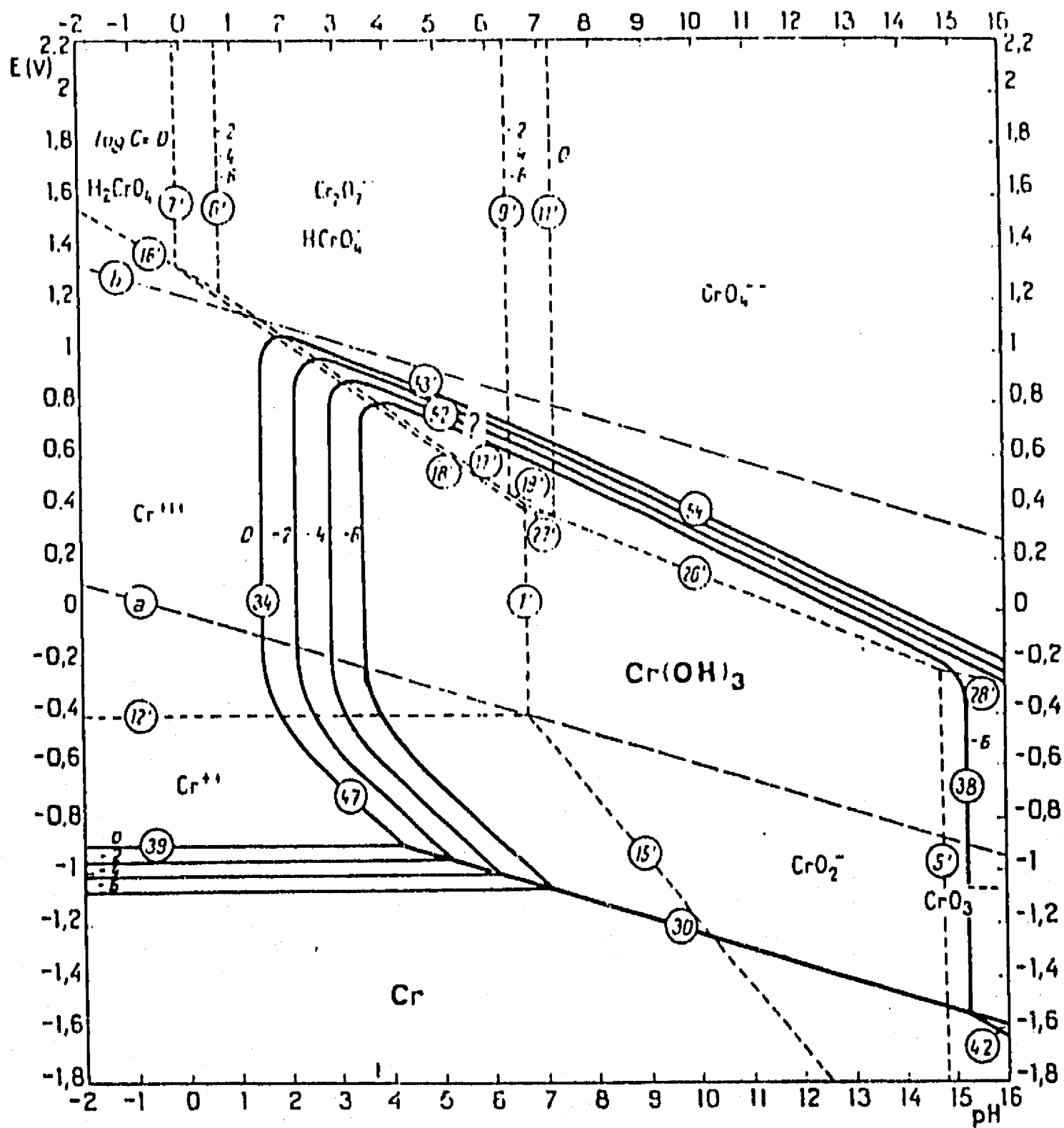
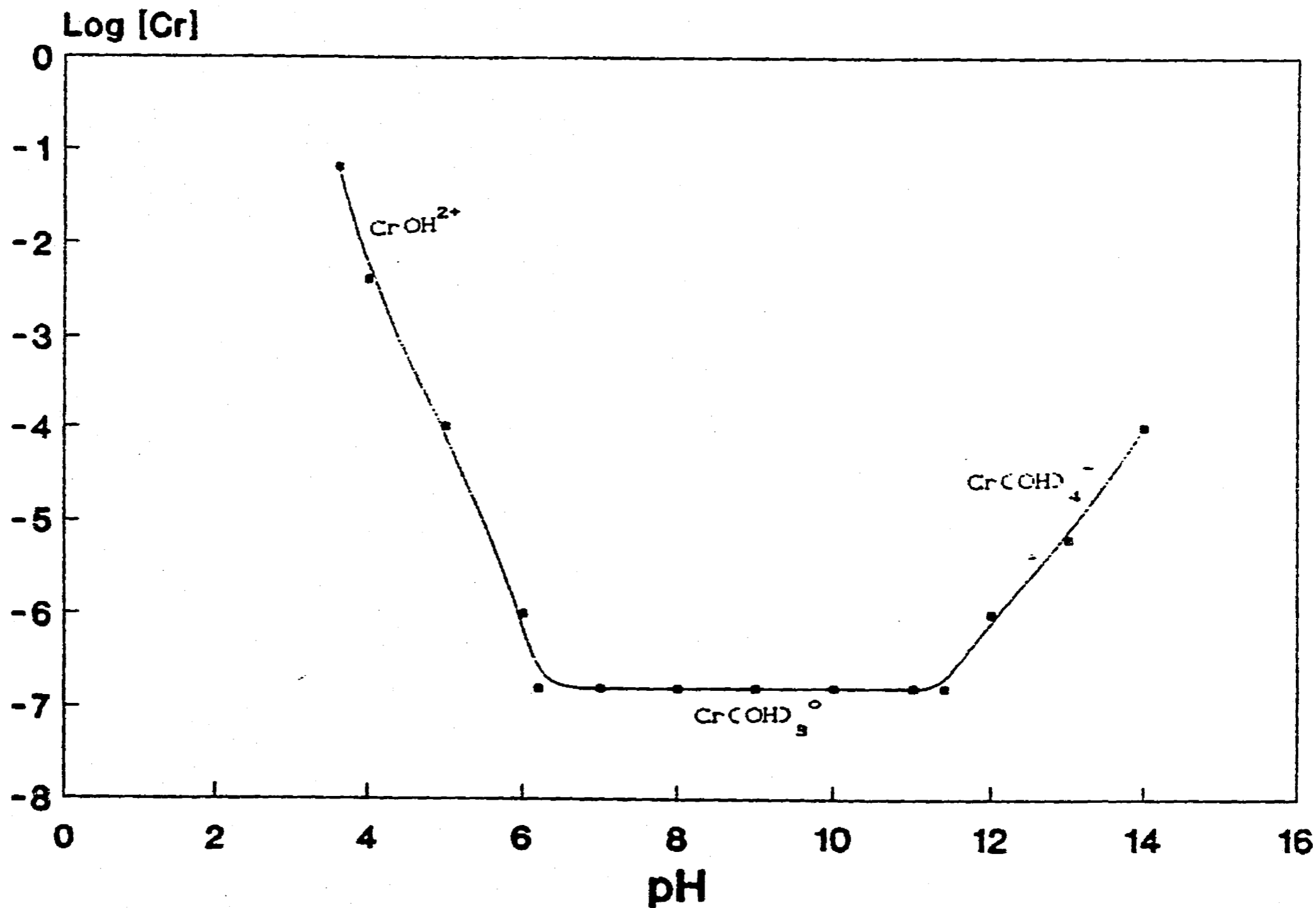


Figura I.10 Diagrama Potencial-pH del Sistema Cromo-Agua a 25°C (Pourbaix, 1963).

# SOLUBILIDAD APARENTE EN FUNCION DEL pH



34

Figura I.11 Solubilidad Aparente del Cr(III) en Función del pH. El valor de pH para la mayoría de las aguas naturales se encuentra entre 6 y 8 (A partir de Rai et al., 1987).

## CAPITULO II ASPECTOS ECOLOGICOS

### II.1 GENERALIDADES

Un ecosistema es una unidad ambiental que comprende a las comunidades de organismos vivos y a los componentes abióticos en un volumen dado de espacio (habitat). Se caracteriza por tener una función y estructura definida que resulta de las interacciones complejas entre sus componentes.

La actividad humana al modificar las características naturales del ecosistema puede producir una degradación de la calidad del mismo, pudiendo llegar a tornarlo hostil al propio ser humano. El caso más obvio es cuando un contaminante afecta de manera directa la salud.

El impacto ecológico que produce la presencia de concentraciones altas de un contaminante en cierto lugar es un aspecto importante de las investigaciones sobre contaminación. En este contexto es necesario conocer de manera general las distintas interacciones que se producen entre los diferentes elementos del ecosistema y la forma en la cual el contaminante puede afectarlas.

La acumulación de sustancias tóxicas en la biósfera está originando cambios complejos en la estructura y funcionamiento de los ecosistemas naturales. Aunque los cambios son complejos, siguen ciertos patrones similares en diferentes ecosistemas y por lo tanto, son predecibles. La pérdida de estructura de un ecosistema involucra la sustitución de especies más evolucionadas por otras menos desarrolladas.

Para ubicar la presencia anómala de una sustancia que se encuentra de manera natural en el medio, se requiere conocer los niveles que puede alcanzar en los componentes del ecosistema cuando no se incrementa su cantidad artificialmente por la actividad humana.

Debido a que el cromo es un elemento que se ubica dentro de los metales pesados, sigue las tendencias generales de este grupo de elementos en lo que respecta a su afectación ambiental. Sin

embarco, presenta particularidades importantes, por ejemplo: algunos metales al pasar por la cadena alimenticia van incrementando su concentración, de manera que al llegar al organismo humano se encuentran en niveles peligrosos para su salud, sin embargo éste proceso puede o no darse para el cromo.

El conocimiento del impacto del cromo en plantas y animales es importante tanto desde el punto de vista de su función como alimento, así como en el contexto del desarrollo de los conocimientos sobre sus efectos en los seres vivos.

En el aspecto de las aguas subterráneas debe considerarse que éstas pueden usarse para riego y directamente o indirectamente para consumo humano. En el primer caso deben conocerse los efectos que la presencia de un contaminante como el cromo puede tener en el desarrollo de diferentes tipos de cultivos, y en el segundo los problemas de salud que puede ocasionar su consumo continuo.

Las sustancias químicas pueden transferirse entre los diversos ecosistemas. Así por ejemplo al liberarse hacia la atmósfera partículas que contienen cromo, tienden a asentarse en un perímetro de algunos kilómetros a partir de su fuente, incrementan de esta manera las concentraciones en el suelo, y pueden llegar a niveles tóxicos. Es posible que el metal después se lixivie y pase al agua subterránea en cierta proporción, pero fundamentalmente permanece en el suelo donde influye en la composición de la comunidad de plantas, ya que algunas especies son más tolerantes a ciertos iones tóxicos que otras, favoreciéndose su proliferación.

Al estudiar el impacto ecológico de un contaminante deben tenerse en cuenta varios factores:

El primero corresponde a la liberación de la sustancia al medio, las cantidades, formas y lugares de tal liberación deben conocerse si se quiere entender su comportamiento subsecuente. El cromo hexavalente puede liberarse a través de emanaciones de polvos, descargas de aguas residuales, residuos sólidos de sus compuestos, o procesos de intemperización y oxidación de minerales que contengan cromo.

El segundo, es su transporte a otra biota donde probablemente se transforme químicamente originando compuestos con un comportamiento ambiental y propiedades tóxicas muy diferentes.

El tercero se refiere a la exposición de uno o más organismos al contaminante. Para que esto pueda estimarse se debe identificar la naturaleza de la población afectada (hombre, ganado, cultivos, flora, fauna, etc.) y examinar el tipo de exposición.

El cuarto involucra la respuesta de los organismos individuales, la población o la comunidad, al contaminante específico en la escala de tiempo apropiada.

Para efectuar una adecuada estimación de los efectos tóxicos de un contaminante en el ambiente debe examinarse esta combinación de factores de una manera cuantitativa e integrada.

Los datos esenciales en el comportamiento ambiental de una sustancia incluyen sus trayectorias y velocidades. Es posible hacer algunas predicciones generales a este respecto conociendo las propiedades químicas y físicas del cromo y los mecanismos de sus reacciones y transformaciones en interacción con el medio.

## II.2 TOXICOLOGIA AMBIENTAL

Desde el punto de vista del comportamiento ambiental en relación con la toxicología, deben considerarse tres aspectos de sus propiedades funcionales: 1) Persistencia en el medio, 2) Movilidad ambiental, y 3) Falta de capacidad para formar compuestos inertes (Butler, 1978).

Conforme a estas características que se pueden considerar indicativas de peligro potencial, se requiere investigar las propiedades químicas y físicas de la sustancia que permitan efectuar una predicción. En este aspecto debe incluirse: solubilidad en agua, coeficiente de reparto (entre sólido y líquido, medio polar y no polar), constantes de disociación, formación de complejos químicos, degradación, hidrólisis, fotólisis, volatilización, características de lixiviado y disipación.

Generalmente, el comportamiento biológico contribuye muy poco en el transporte a gran escala y en las transformaciones químicas, pero es importante principalmente para entender las rutas hacia los receptores y los efectos en los mismos.

El establecimiento del impacto ambiental del cromo requiere

de un conocimiento extensivo de las dosis, tiempo de administración, forma de exposición, forma química en que se encuentre el cromo, y efectos para una variedad de receptores.

Para entender las respuestas biológicas de la flora y la fauna a un cierto contaminante se debe conocer muy bien el mecanismo básico por el cual los agentes tóxicos ejercen sus efectos.

El metabolismo, que se refiere a la suma de las reacciones enzimáticas que ocurren en la célula, puede perturbarse por una gran cantidad de agentes tóxicos, provocando una velocidad metabólica no controlada. Dichos agentes son capaces de causar también mutaciones genéticas que provoquen fallas en la síntesis de enzimas en su forma activa, por ejemplo: el sistema de enzimas microsómicas del hígado se afecta por trazas de elementos como el Ni, Cr, Br, Cd y Pb.

Los carcinógenos químicos, virus oncoqénicos y la radiación ionizante son capaces de inducir cáncer. Las sustancias químicas son la causa principal del cáncer humano y se considera que los contaminantes ambientales, como los metales pesados, son responsables del incremento en la frecuencia de tumores en los peces de aguas contaminadas.

El cromo (fundamentalmente en su grado hexavalente), otros metales y sus compuestos inducen cáncer después de un largo período latente, en el cual probablemente inician cambios celulares irreversibles necesarios para el desarrollo subsecuente de tumores. En la mayoría de los casos dan origen a tumores en el punto de aplicación. Por ejemplo las sales de cromo han mostrado ser la causa de cáncer pulmonar de los trabajadores empleados en la manufactura de dicromatos a partir del mineral (Butler, *op. cit.*).

Los alérgicos más poderosos son el Cr, Be, Ni y Co. Se piensa que el daño a la médula ósea puede deberse a una reacción alérgica que involucra anticuerpos en las células precursoras y una sensibilización química.

La presencia concurrente de dos o más compuestos extraños en el organismo a menudo da lugar a una respuesta tóxica que se desvía de una simple aditividad. Si el efecto es mayor que el

aditivo, se dice que es sinérgico y significa que un tóxico potenciará el efecto del otro. Si el efecto es igual a la suma del efecto de cada uno se dice que es aditivo o sustitutivo. Si el efecto es menor que el aditivo se dice que es antagonista. En el caso del cromo existe evidencia clara de que el cromato de calcio y los cromatos de plomo son carcinógenos, los estudios llevados a cabo en cromatos de zinc, estroncio y cromo aunque han sido pocos, indican que éstos también pueden ser carcinógenos, los datos para las formas solubles del cromo (la mayoría cromatos hexavalentes), son esencialmente negativos (Butler, *op. cit.*; Yassi y Nieboer, 1988).

## II.3 EL CROMO EN EL AMBIENTE

### II.3.1 Concentraciones Naturales de Cromo en el Medio Ambiente

La mayoría de las rocas y suelos contienen pequeñas cantidades de cromo. El mineral más común es la cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), en la cual el metal se presenta en su forma trivalente. El cromo hexavalente existe también en forma natural pero no frecuentemente. En su estado natural los minerales de cromo son muy insolubles, pero la acción del clima, la oxidación y la acción bacteriana pueden incrementar su solubilidad y por lo tanto influir sobre su transporte. Cabe señalar que la mayoría de las formas más solubles presentes en el suelo se originan principalmente como resultado de la contaminación por emisiones industriales. (OPS, 1987)

En el aire no contaminado, el cromo se encuentra en concentraciones comprendidas entre 0.01 y  $0.02\mu\text{g}/\text{m}^3$  lo que no causa daño a la salud. La contaminación de origen industrial por plantas de cemento, de asbesto y por los gases procedentes de vehículos con motor de combustión puede elevar las concentraciones de cromo en la atmósfera hasta valores peligrosos.

En el agua las concentraciones naturales de cromo son bajas. En los ríos varía de 0.1 a  $5\mu\text{g}/\text{l}$ , en los océanos es inferior a  $5\mu\text{g}/\text{l}$ . Debido a que un alto porcentaje del cromo que se encuentra en los ríos se deposita en el fondo del Océano, el cromo

trivalente no se halla normalmente en el agua dulce, aunque se cree que constituye casi el 50% del cromo presente en el agua del mar (Mertz, 1974).

Durante el intemperismo de las rocas, el cromo tiende a oxidarse fácilmente produciendo aniones complejos solubles. Se han reportado valores de concentración del cromo entre 1 y 1500ppm en 863 muestras de suelo de los E.U.A. con un promedio de 53ppm, las mayores concentraciones se presentan en suelos derivados de basalto o serpentina. Pueden esperarse suelos con un bajo contenido de cromo cuando se derivan de rocas carbonatadas o de arena relativamente pura.

La presencia de cromo en los alimentos varía considerablemente con rangos entre 20 y 600 $\mu$ g/kg. Se encuentran valores de 20-50 $\mu$ g/kg en las verduras, 20 $\mu$ g/kg en las frutas, 40 $\mu$ g/kg en los cereales y 20-200 $\mu$ g/kg en algunos alimentos marinos. Se estima que la ingestión diaria de cromo en condiciones normales puede variar de 5 a 500 $\mu$ g con un valor promedio diario de 100-300  $\mu$ g. (Hatherrill, 1981).

El cromo en las rocas ígneas decrece de manera aguda conforme el contenido de sílice disminuye y muestra una fuerte correlación positiva con el contenido de Ni y Mg. Este cromo principalmente se presenta en la cromita. Las rocas sedimentarias arcillosas también tienden a concentrar grandes cantidades de cromo, principalmente en fosforitas (y por lo tanto en fertilizantes de fosfato), y en bauxita y minerales lateríticos de hierro, formados por la alteración de rocas ultrabásicas (Mertz, *op. cit.*).

### II.3.2 Fuentes de Contaminación

En el ambiente ocupacional, las industrias que presentan mayor riesgo de contaminación ambiental por la presencia del cromo en sus procesos y desechos según su rama son : cemento, colorantes, construcción, curtidurías, galvanoplastia, material fotográfico, material refractario, metalurgia, y pinturas (principalmente las anticorrosivas).

Las actividades mineras, principalmente la extracción de la cromita ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ) son la fuente más evidente y que puede causar



las concentraciones más altas de polvo de cromo.

### II.3.3. Distribución del Cromo en Varios Sistemas

Los metales pesados, pueden estar presentes en diferentes concentraciones en los diversos componentes del ecosistema. Como un ejemplo de esto Seenayya y Prahalad (1987) estudiaron la distribución de cromo en el agua, sedimentos, fitoplancton, nanoplancton, zooplancton y peces en el lago Husainqar de la India, y encontraron que la concentración de Cr en los sedimentos era varias veces mayor que en el agua superficial. La hipótesis de funcionamiento principal se definió como el resultado del incremento en la intensidad de los procesos *in situ*, del enriquecimiento de este metal en los organismos y de su subsecuente acumulación en el fondo del lago. La menor concentración de cromo se presentó en el nanoplancton y permaneció igual en el fitoplancton, zooplancton y peces. No se observó un incremento del cromo en la cadena alimenticia como se ha reportado para el mercurio. Esto se debe probablemente a un fenómeno de adsorción superficial. El plancton con una mayor área superficial en relación a su volumen adsorbe más a los metales, este hecho se relaciona con el proceso de remoción del Cr(VI) antropogénico a través de su reducción a Cr(III) y su sorción en partículas y sedimentos. Sin embargo, la mayoría de los organismos mostraron mayor concentración de Cr que los niveles de fondo considerados (concentración en el agua).

### II.4 ASPECTOS NUTRICIONALES Y TOXICIDAD DEL CROMO

Los organismos vivos requieren de pequeñas cantidades de elementos tales como Na, K, Mg, Mn, Cu, Co, Mo, Zn, Ca, Se y Fe. Los elementos polivalentes realizan funciones estructurales o catalíticas *in vivo* como resultado de su habilidad para formar enlaces covalentes coordinados. Hay sin embargo, otros metales de transición, como el Hg, Cd, Ni, Cr, y V, que pueden interactuar con los tejidos biológicos, y conducir a secuelas tóxicas si están presentes en concentraciones suficientes. Estos elementos se

conocen como metales pesados ya que tienen un mayor peso atómico que los metales elementales esenciales. Existen evidencias de que el exceso o la deficiencia de metales traza y oligoelementos puede resultar en severas consecuencias fisiológicas en los seres vivos.

Los efectos del metal pesado en el medio dependen de su concentración y forma química. Para un cierto elemento la concentración de importancia directa al considerar sus efectos tóxicos en el ecosistema, es la fracción del total que está disponible para ser movilizada por fuerzas físicas como las ejercidas por el agua, viento o suelo, y el reparto de esta forma entre los constituyentes físicos o biológicos del medio. (Mailman, 1980).

Ross *et al.* (1981) investigaron la toxicidad del cromo para las bacterias del suelo. El Cr(III) inorgánico no es móvil en el suelo y las células no lo absorben rápidamente debido a su baja solubilidad y a su tendencia a formar hidróxidos poliméricos a un pH neutro. Por otro lado el Cr(VI) es móvil en los suelos y penetra en las membranas celulares rápidamente, una vez allí se reduce; su toxicidad probablemente resulta de la oxidación de los componentes celulares. En este estudio se encontró que todas las bacterias gram negativas investigadas se inhibían completamente por el alto nivel de Cr(VI), además que eran más sensibles al Cr(VI) que al Cr(III), inhibiéndose en mayor medida que las gram positivas. Una concentración de 10 a 12ppm de Cr(VI) en el suelo disminuyó la actividad de la mayoría de las bacterias. En los suelos tratados con cromo dicha actividad disminuyó tanto con Cr(III) como con Cr(VI).

Es importante recalcar que el efecto del cromo en las bacterias gram negativas es de trascendencia, ya que pueden verse afectadas las transformaciones microbianas fundamentales del suelo tales como la nitrificación. El hecho de que tanto el Cr(III) como el Cr(VI) inhiban la actividad microbiana en los suelos implica que debe tenerse más precaución al manejar residuos que contengan cromo, principalmente en suelos dedicados al cultivo.

#### II.4.1 Vegetales

El cromo se presenta en cantidades medibles en todas las plantas, pero generalmente en proporciones muy pequeñas. Los vegetales para consumo humano contienen de 0.03 a 0.05ppm, los frutos un promedio de 0.020ppm, y los granos y cereales de 0.040ppm. En las hojas de maple y en los troncos de pino y abeto se observa que el cromo se concentra con un valor promedio inferior a 1ppm.

Las plantas que han sido colectadas en áreas de serpentina presentan mayores niveles de cromo, por ejemplo, en Nueva Zelanda se han encontrado de 10 a 34,000ppm en cenizas de diversas plantas, con el valor más alto para una especie de líquen. Cabe señalar que estas áreas de serpentina se caracterizan por ser estériles e improductivas con una flora poco usual, aunque esto no se ha atribuido directamente a la presencia de cromo.

Se han hecho investigaciones respecto a la toxicidad y aspectos nutricionales del cromo en diversas plantas, se sabe que las propiedades del suelo como textura, pH y contenido de materia orgánica influyen sobre sus efectos tóxicos.

Cuando se aplican bajas concentraciones de cromo, disminuye la producción de tubérculos de col, y al aumentar la concentración se incrementa su contenido en diversos órganos de la planta, especialmente en la raíz. El dicromato de potasio disminuye la germinación y la elongación de la plántula de arroz, además afecta los protoplastos e inhibe la germinación de *nicotiana tabacum*, y disminuye el contenido de azúcares reductores y aminoácidos en los cortes del tubérculo de papa. (Siegel, 1977; Mertz, *op. cit.*; Rosas *et al.*, 1982).

Se han observado zonas cloróticas o incoloras en plantas de avena, remolacha, jitomate, papa, mostaza, alfalfa, tabaco y cítricos, a causa de concentraciones elevadas de cromo. En las hojas de pirú (*Schinus molle*), trueno (*ligustrum lucidum*), colorín (*erythrina americana*) se presentaron zonas necrosadas para concentraciones de cromo superiores a 100ppm, originadas por la contaminación por cromo del aire (Rosas *et al.*, *op. cit.*).

También se han registrado efectos tóxicos en cebada a partir

de 50 ppm de Cr como cromato o dicromato de potasio en el suelo, aunque las cantidades inferiores a esta concentración estimularon su crecimiento. En un estudio realizado con avena se encontró que a 5 ppm las plantas eran normales, a 10 ppm eran pequeñas y la mayoría de las hojas ligeramente cloróticas, a 25-50 ppm se atrofiaban presentando hojas pequeñas café rojizo y manchas necróticas pequeñas.

Mortvedt y Giordano (1975) consideran que el cromo que se encuentra en desechos municipales, hasta 1360ppm no afecta notablemente los sembradíos de maíz aunque estén sometidos a exposiciones largas, probablemente porque la forma en que se encuentra no es accesible al vegetal, mientras que el cromo en forma inorgánica en concentraciones de 80 a 320ppm produce efectos tóxicos severos.

Con relación al efecto biofísico del Cr en plantas se ha encontrado que la adición de 0.5ppm o menos de acetato de cromo en suelos tiene un efecto benéfico para las zanahorias, cebada, pepinos y trigo. Así mismo, la adición de cromo trivalente pero no hexavalente a cultivos realizados en agua y arena incrementó los rendimientos de trigo, centeno, maíz, avena y chícharos, y en particular estimuló el crecimiento de las raíces. (Mertz, *op. cit.*).

#### II.4.2 Animales

La concentración normal de cromo en los animales varía de varios cientos de ppb en hígado, bazo y riñones, a sólo 0.5-5ppb en suero sanguíneo (Mertz, *op. cit.*).

La exposición a 2ppm de Cr proveniente de  $K_2Cr_2O_7$  durante 1 a 7 meses produjo un incremento en la acumulación de cromo en el hígado, riñones, cerebro y huesos del pez de agua fresca *mystus vittatus*. Aunque después de 4 meses de exposición los peces que se transfirieron a aguas sin Cr tuvieron una disminución en la concentración de cromo en los tejidos (Sriwastwa *et al.*, 1987).

La exposición experimental a Cr(VI) indujo anomalías en la sangre periférica y en los tejidos de un pez de agua dulce *barbus conchonius*. Durante la exposición aguda se observó hinchazón de

eritrocitos maduros y presencia de numerosos policromatófilos en la sangre periférica. Estas observaciones sugieren que el Cr interfiere con el proceso de hematopoyesis (producción de glóbulos rojos por la médula ósea). La cuenta de eritrocitos se elevó en este pez así como en *salmo gairdneri*. Se ha visto también que el cromo se retiene en ciertos órganos después de cesar la exposición. En la trucha arcoiris *s. gairdneri*, el cromo se retuvo selectivamente en los riñones y el bazo después de regresar a un medio no tóxico, mientras que en las agallas y el hígado mostró una declinación en la concentración. (Gill y Pant, 1987).

#### II.4.3 Hombre

Los efectos tóxicos de la exposición del ser humano al cromo y sus compuestos se conocen desde principios del siglo XIX cuando los compuestos de cromo se utilizaron por primera vez en la industria química. En 1890 se reportó el primer caso de cáncer nasal en un trabajador de una fábrica de pigmentos de cromo. A partir de la década de los 30 se ha ido acumulando evidencia de que existe un peligro específico de cáncer bronco-pulmonar en los trabajadores que manejan compuestos de cromo. En 1936 las autoridades alemanas consideraron al cáncer pulmonar como una enfermedad ocupacional de los trabajadores de fábricas productoras de cromatos. Posteriormente, diferentes países adoptaron igual postura. Aunque en investigaciones posteriores se ha encontrado un incremento en la mortalidad de los cromadores por cáncer tanto bronco-pulmonar como gastro-intestinal y otras formas, esto sugiere que el cromo se absorbe por el árbol bronquial después de lo cual, una parte se deposita localmente y otra se lleva a los diferentes órganos donde se puede depositar por largos períodos (Royle, 1975; Yassi y Nieboer, *op. cit.*).

La vía más expedita de ingreso del cromo al organismo es la respiratoria. Aproximadamente el 50% del cromo inhalado se absorbe, dependiendo del tamaño de partícula, de la solubilidad y de la forma química. Los compuestos hexavalentes se absorben más rápido en el pulmón que los trivalentes. De lo ingerido por vía digestiva sólo el 6% se absorbe. No se ha demostrado absorción

significativa a través de la piel.

El cromo absorbido pasa a la corriente sanguínea en donde cambia a su forma trivalente y se distribuye por varios órganos, principalmente al sistema retículo endotelial, al hígado, bazo y a los huesos. Las concentraciones detectadas en los tejidos y el tiempo de permanencia en ellos dependen del tipo de compuesto que fue absorbido.

La excreción se efectúa con rapidez principalmente por vía urinaria (aprox. el 80%) y la estadía media varía entre medio día y 83 días.

La presencia de compuestos orgánicos de cromo en el organismo parece tener un papel importante en reacciones enzimáticas relacionadas con la actividad tromboplástica de la beta-glucuronidasa. Es necesaria una ingestión diaria de 1  $\mu$ g de Cr(III) para mantener normal el metabolismo de la glucosa y los lípidos.

El hombre y los animales absorben principalmente las sales de cromo trivalente. Aunque también los cromatos son absorbidos. Se tienen indicios de que en el tracto gastrointestinal cambian de grado de oxidación de VI a III. Los diabéticos que requieren insulina absorben cromo de forma anormal, lo cual puede explicarse suponiendo que estos enfermos tienen una deficiencia de cromo.

Los cromatos y dicromatos a bajas concentraciones son tóxicos y pueden causar graves daños debido a que precipitan las proteínas y tienen acción irritante. El Cr(III) y el Cr(VI) en altas concentraciones (2%) en un medio con un pH inferior a 5.4 pueden producir desnaturalización de proteínas o pueden precipitar ácidos nucleicos.

En poblaciones no ocupacionalmente expuestas han sido reportadas lesiones en el riñón debido a la ingestión o aplicación externa de compuestos de cromo, además se ha confirmado experimentalmente que los compuestos de cromo son carcinogénicos potenciales (Baez *et al.*, 1982).

Las manifestaciones clínicas de la intoxicación con cromo pueden ser agudas o crónicas, con carácter local o sistémico. Las intoxicaciones de la población en general suelen ser de carácter crónico.

La ingestión de sales de cromo desencadena un cuadro gastrointestinal agudo con vómitos y diarrea. Después de este período y con una dosis de 10mg/kg o más de cromo hexavalente, sobreviene una lesión renal grave que conduce a la muerte por uremia. Es posible observar daño hepático y lesiones del sistema nervioso central. La dosis mortal para el hombre es de 6 a 8g. La ingestión de cromo hexavalente por largo tiempo en pequeñas dosis puede determinar la aparición de erosión y color amarillo en los dientes, irritación gastrointestinal, úlcera gastroduodenal, hepatitis y nefritis. Se ha determinado un valor mínimo de 0.30mg/Kg/día al cual se observan efectos adversos (U.S.E.P.A., 1987).

La inhalación de polvos con cromo hexavalente puede dar origen a cuadros graves de bronquitis asmática. Produce las mismas manifestaciones que las observadas por contacto además de laringitis y bronquitis crónicas, fibrosis pulmonar y cáncer pulmonar primario, en este último caso se ha implicado además al cromo trivalente.

El contacto de la piel con los compuestos de cromo puede desarrollar hipersensibilidad por la que posteriormente sobreviene dermatitis alérgica. Al tener un contacto prolongado la piel y las mucosas oculares y nasofaríngeas desarrollan procesos irritativos crónicos intensos pudiendo llegar hasta la perforación del tabique nasal (Fishbein, 1984; Galvao y Corey, 1987).

La genotoxicidad del cromo se ha demostrado en estudios *in vivo* e *in vitro*. El proceso por el cual el cromo ejerce estos efectos consiste en el paso del Cr(VI) al interior de la célula a través de canales aniónicos y la reducción dentro de ella a Cr(III), seguido por la formación de complejos que son los directamente responsables de los efectos tóxicos del cromato. En la Figura II.1 se muestra la forma más probable por la cual el cromo actúa dentro de una célula de los mamíferos. Sin embargo, todavía no se conocen los sistemas que efectúan la reducción del Cr(VI) dentro de la célula, aunque se sabe que las microsomas y otros nucleótidos pueden hacerlo. La reacción más probable es la reducción intracelular por un sulfuro. Una vez reducido, el cromo puede acomplejarse con varias sustancias como podrían ser el éster

de tiolato, una especie relativamente estable de Cr(V) que ha sido reportada por Jennette (1982) en estudios con microsomas de hígado de rata, o un complejo de Cr(III). Los complejos específicos responsables de la toxicidad del cromato aún no han sido identificados (Larkworthy y Nolan, *op. cit.*).

Cabe señalar que aunque la carcinogenicidad del Cr(VI) por inhalación ha sido establecida debida a exposición ocupacional, no existe suficiente evidencia de su potencial carcinogénico por vía de su ingestión (U.S.E.P.A., *op. cit.*).

En relación a la carcinogenicidad del Cr(III), aunque Norseth en 1980 encontró que éste no causaba cáncer excepto en algunos sistemas *in vitro* que presentaron toxicidad genética, Hatherril (*op. cit.*) determinó que la exposición a cromo trivalente soluble (acetato de cromo) ha provocado cáncer y dermatitis en trabajadores expuestos así como efectos tóxicos en conejos.

La deficiencia de cromo en la dieta puede también ocasionar problemas en la salud. El cromo actúa en el organismo en el compuesto llamado factor de tolerancia a la glucosa (FTG). Estudios *in vitro* sugieren que el FTG se requiere para tener una respuesta máxima a la insulina en tejidos sensibles a la misma, puede considerarse como un agente hipoglucémico efectivo en disminuir los niveles de glucosa del plasma, en particular si la glucosa se eleva sobre el rango normal. También existe la posibilidad de que la insulina sea el vehículo que permita que el FTG penetre en la célula. (Glinsmann *et al.*, 1966; Doisy *et al.*, 1976). Este factor es un complejo estable de bajo peso molecular, su estructura exacta todavía no se conoce. El complejo aparentemente contiene dos moléculas de ácido nicotínico por átomo de cromo y puede contener cisteína, glicina y posiblemente residuos de ácido glutámico. Se ha sugerido que el Cr(III) no es un componente esencial del FTG, sino que únicamente esté involucrado en la síntesis *in vivo* del complejo, aunque no debe descartarse la posibilidad de que el complejo activo del cromo aún no haya sido aislado (Barret *et al.*, 1985).

*Límites de Exposición para el Ser Humano.* Los límites establecidos han tomado en cuenta las diferentes fuentes de



exposición y la suma total de las cantidades con que cada una de ellas contribuye en la cantidad final que ingresa y se absorbe por el organismo.

Las concentraciones máximas en el medio son aquellas que se han verificado en varias partes del mundo y con las que no se han detectado efectos en la salud de la población expuesta.

Los valores límite permisibles para el cromo en el ambiente se presentan en la Tabla II.1.

**TABLA II.1**  
**Concentraciones Límite Permisibles para el Cromo**

aire urbano: 5 ng/m<sup>3</sup>  
agua de ríos: 10 µg/m<sup>3</sup>  
agua de océanos: 5 µg/m<sup>3</sup>  
agua potable: 0.05 mg/l  
suelo: 125 mg/kg en promedio aunque puede aumentar hasta 250 mg/kg (no existe un límite preciso.  
alimentos: la ingesta diaria no debe exceder de 0.03-0.1 mg/día.

(Galvao y Corey, 1987)

En México el Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 18 de enero de 1988, en su artículo 213 establece como límite para el agua potable el mismo valor internacional: 0.05mg/l de cromo hexavalente. Además en dicho reglamento define como agua potable (artículo 209) "aquella cuya ingestión no cause efectos nocivos a la salud".

En el Decreto que modifica y Adiciona los Artículos 24 y 70 del Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas (D.O.F., 1975), se establecen los siguientes "Valores Máximos Permisibles de Substancias Tóxicas en los Cuerpos Receptores" (Tabla II.2).

TABLA II.2

Valores Máximos Permisibles de Cromo en Cuerpos de Agua Receptores

	DA	DI	DII	DIII
Cromo hexavalente(mq/l)	0.05	0.05	0.1	5.00

DA: Abastecimiento para sistemas de agua potable e industrial-alimenticia con desinfección únicamente. Recreación (contacto primario) y libre para los usos DI, DII y DIII.

DI: Abastecimiento de agua potable con tratamiento convencional (coagulación, filtración y desinfección) e industrial.

DII: Agua adecuada para uso recreativo, conservación de flora, fauna y usos industriales.

DIII: Agua para uso agrícola e industrial.

En el mismo decreto se establece el valor de 0.01mq/l de cromo hexavalente como máximo permisible en estuarios, y de 0.001mq/l en aguas costeras.

## II.5 CONCLUSIONES PARTICULARES

De lo anteriormente expuesto resulta evidente la importancia de controlar la presencia de cromo, fundamentalmente Cr(VI), en las aguas naturales para evitar problemas en la salud humana, así como alteraciones en el equilibrio ecológico.

La vigilancia de los cuerpos de agua destinados al consumo humano debe ser estricta, sobre todo en zonas donde existe el riesgo de contaminación debido a la liberación de cromo o al confinamiento del elemento como consecuencia de la actividad industrial. Sin embargo, el mayor peligro para la salud humana es el relativo a la emisión de polvos que eleven la concentración de cromo en el aire por encima de los límites permisibles.

En la evaluación del problema de contaminación por cromo en el acuífero del valle de León, Gto., un aspecto importante a considerar es el relativo al impacto ecológico que pueda tener la presencia de cromo en el agua subterránea; particularmente en cuanto a los efectos que ocasione en la salud de la población el

consumo continuo de agua con concentraciones del metal por encima de las normas establecidas para agua potable.

Es necesario profundizar las investigaciones relativas a la carcinogenicidad del cromo, especialmente cuando está presente en solución acuosa y se introduce al organismo por ingestión.

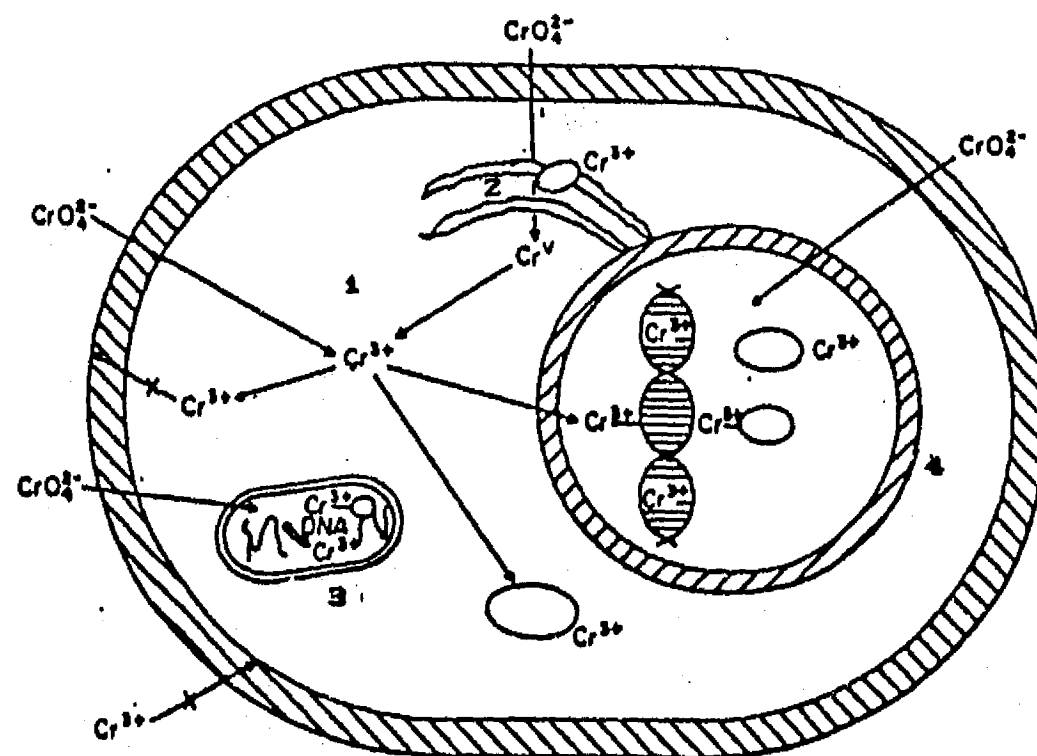


Figura II.1. Representación esquemática del modelo para la carcinogenicidad del cromo en una célula de mamífero. Los posibles sitios de reducción del cromato incluyen el citoplasma (1), el retículo endoplásmico (2), la mitocondria (3) y el núcleo (4) (A partir de Larkworthy, 1987).

## CAPITULO III

### INTERACCIONES DEL CROMO Y EL MEDIO POROSO.

Al introducirse el cromo en el agua subterránea puede moverse a diferente velocidad debido a diversos procesos físicos, químicos y bioquímicos de los cuales, uno de los más importantes, es la adsorción.

El proceso de adsorción del cromo en el medio poroso depende del tipo de material, de las características físico-químicas del agua, así como de la forma química en la que se encuentre el elemento.

Si este contaminante se introduce por percolación a través del suelo, se debe tomar en cuenta su interacción con el mismo para predecir la concentración que puede alcanzar en la zona saturada. Esta interacción dependerá de manera importante del tipo de material del suelo así como de su pH.

Debido a las diferentes características físico-químicas que poseen el Cr(III) y el Cr(VI), especialmente en relación a su adsorción, los procesos de óxido-reducción que modifiquen las proporciones entre ambas especies afectarán su movilidad en el agua subterránea de manera importante. Cabe destacar que algunos minerales y otras sustancias tales como materia orgánica y sulfuros que estén presentes en el suelo pueden intervenir en las reacciones redox del cromo.

El cromo disuelto en el agua subterránea, dependiendo de su estado de oxidación, características fisicoquímicas del agua y tipo de material poroso, tenderá a interactuar de diversas maneras con este último, moviéndose a diferente velocidad que la del agua que lo transporta.

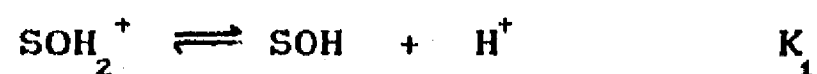
#### III.1 ASPECTOS GENERALES

##### III.1.1 Adsorción

Uno de los procesos más importantes que influyen en el movimiento de contaminantes en los acuíferos es la adsorción, la

cual se verifica principalmente en la superficie del material sólido que constituye el medio poroso. A través de este mecanismo es posible que se detenga el avance de un contaminante; sin embargo, el proceso puede ser reversible de manera que al modificarse la composición del agua se produzca la desorción.

El proceso de adsorción se lleva a cabo en las superficies de los minerales del acuífero cuando éstas poseen una carga eléctrica, lo cual posibilita la adsorción de las especies iónicas disueltas en el agua que entra en contacto con las mismas. La carga varía con el pH, y se encuentra balanceada en el pH de punto de carga cero  $\text{pH}_{\text{pcc}}$ . Arriba de este valor de pH la superficie se carga negativamente, lo que permite la adsorción catiónica. Abajo de este valor la superficie se carga positivamente y se posibilita la adsorción aniónica. Este comportamiento se debe a la disociación anfotérica de los grupos hidroxilo superficiales a través de las siguientes reacciones:



donde S representa la superficie mineral,  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio de cada proceso cuyos valores dependen del mineral que se trate. El pH de punto de carga cero corresponde a:  $\text{pH} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2$ .

En los minerales presentes en los acuíferos, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  puede diferir del correspondiente a los óxidos puros. La presencia de impurezas aniónicas modifica el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  hacia valores más ácidos, las impurezas catiónicas lo modifican hacia valores más básicos. Las reacciones de óxido-reducción que originen compuestos no estequiométricos cambian el valor del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  hacia el valor característico del estado de oxidación producido. La hidratación incrementa el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  mientras que la deshidratación y mayor perfección estructural del mineral decrecen el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  (Parks y de Bruyn, 1962; Parks, 1965; Che y Bonneviot, 1988).

La proporción en que se distribuyen los solutos entre las fases sólida y líquida en un medio poroso puede representarse en

forma gráfica en un diagrama S-C (S= masa adsorbida de soluto por unidad de masa de sólido seco, C= concentración del soluto en solución). Las curvas que se ajustan a los datos experimentales son isotermas, ya que estos experimentos se realizan a temperatura constante.

El coeficiente que expresa la proporción entre la concentración de una especie adsorbida y su concentración en solución se conoce como relación de reparto. Esta relación puede ser independiente de la concentración inicial, en cuyo caso la adsorción se considera lineal, y la relación se denomina coeficiente de partición o de distribución, al que se suele simbolizar como  $K_d$ . Si la relación de reparto depende de la concentración inicial el proceso de adsorción se describe por un modelo no lineal, de Langmuir o de Freundlich (Drever, 1982). La aplicación de estos conceptos al cromo se verá más adelante.

Existen al menos dos mecanismos responsables del proceso de adsorción: específicos y no específicos. La adsorción específica se presenta cuando los aniones se coordinan directamente con el ion metálico de una superficie mineral por intercambio de ligantes. La adsorción no específica se refiere a los iones retenidos en la capa de difusión como contraiones, con carga opuesta a la carga superficial.

La adsorción sobre superficies coloidales juega un papel muy importante en la retención de iones de metales pesados que se transportan en una matriz sólida. A bajas concentraciones la adsorción en minerales arcillosos muestra una baja reversibilidad y se produce de manera diferente en función de la fineza del material.

Se ha encontrado que la capacidad de sorción de metales pesados sobre óxidos de Fe del suelo puede ser al menos 10 veces menor que en los óxidos de manganeso (Suárez y Langmuir, 1975), y que en general ambos óxidos atenúan el movimiento de los metales traza (Korte *et al.*, 1975).

Cuando los metales pesados se introducen al acuífero a través de percolación por el suelo es importante la interacción de éste con aquellos. Así, en estudios sobre contaminación de suelo expuesto a irrigación por aguas negras (Milde *et al.*, 1981), se ha

encontrado una acumulación de metales pesados en la parte superior del suelo húmico que refleja la capacidad de filtración y retención del mismo. Los mismos autores determinaron que las concentraciones de metales pesados en el suelo irrigado continuamente sobrepasaban las normas de la Rep. Fed. Alemana, hasta una profundidad de 0.5m.

### III.2 ADSORCIÓN DEL CROMO

Las fases minerales con un  $pH_{pcc}$  alto, tales como óxidos de Fe, Mn y óxidos e hidróxidos de Al, pueden adsorber efectivamente al  $CrO_4^{2-}$  desde pH 2 hasta 7. Estas sustancias generalmente cubren materiales acuíferos y tienen un  $pH_{pcc}$  de 6.7 a 8.5. El óxido de Fe amorfo con un  $pH_{pcc}$  de 8.5 es el adsorbato que se encuentra en mayor concentración en los materiales acuíferos más frecuentes. El óxido amorfo de hierro  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  (am) o ferrihidrita, que es un recubrimiento superficial común de las partículas del subsuelo, tiene una capacidad particularmente alta para la adsorción de Cr(VI) y alcanza 0.1 mol de Cr por mol de ferrihidrita a un pH menor a 5.5. Esta capacidad refleja la gran extensión del área superficial y la densidad de lugares de  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  (am). Ahora bien, la coadsorción de  $SO_4^{2-}$  en ferrihidrita reduce la adsorción de  $CrO_4^{2-}$  hasta en un 80%.

Las especies acuosas de carbonato se adsorben e influyen en la adsorción de cromato a través de interacciones electrostáticas o de competencia por sitios superficiales.

El  $H_4SiO_4$  (ac) también deprime la adsorción de cromato, la mayor reducción se presenta a un  $pH > 6.3$  donde la densidad de adsorción decrece de 5.6 a 2.0 micromol de Cr/mol de Fe. El  $H_4SiO_4$  al igual que el  $SO_4^{2-}$  consume sitios de la superficie y forma un complejo cargado superficial que reduce la carga positiva interfacial y decrece la atracción electrostática del anión  $CrO_4^{2-}$ .

Arriba de pH 7 la adsorción de cromato decrece conforme la de los cationes se incrementa. Los cationes divalentes tienen un mayor efecto que el  $K^+$  de acuerdo a su mayor selectividad para la superficie de Fe.



La adsorción de cromato es menor en la mezcla de iones que en los sistemas de solutos puros, los efectos de  $\text{CO}_2$  (q),  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  en la adsorción de cromato en la mezcla son cualitativamente aditivas. El pequeño incremento de la adsorción de  $\text{CrO}_4^{2-}$  inducido por  $\text{Ca}^{2+}$  es significativo, comparado con los efectos de los aniones principales.

En las mezclas iónicas con concentraciones de soluto típicas del agua subterránea, la adsorción de cromato se suprime en un 50 a 60% por arriba de la que se produce cuando interactúa débilmente un electrolito. Los cationes tienen poca influencia en la adsorción de  $\text{CrO}_4^{2-}$  indicando que la formación de pares de iones en la solución o en la superficie no tiene consecuencias. (Zachara *et al.*, 1987).

La adsorción de Cr(VI) por arcillas, suelos y materiales naturales de acuíferos se puede considerar de baja a moderada en los rangos de pH comunes en las aguas subterráneas. Las relaciones de reparto varían entre 0.24 hasta 52 ml/q a un pH de 7 para suelos, arcillas o materiales acuíferos. Dicha adsorción no es lineal y se ajusta al modelo de adsorción de Langmuir (Calder, 1987).

Se ha determinado que la especie de Cr(VI) adsorbida de manera predominante sobre caolinita y montmorillonita es  $\text{HCrO}_4^-$ , y que no se presenta adsorción de  $\text{CrO}_4^{2-}$ . En dichas arcillas la adsorción de Cr(III) es de 30 a 300 veces mayor que la de Cr(VI). El proceso sigue un comportamiento de Langmuir (Koppelman y Dillard, 1980).

Debido a la relación entre el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  y el pH del agua, el valor de este último influye también de manera importante en la adsorción del cromo. En las arcillas, la adsorción de Cr(III) se incrementa y la de Cr(VI) disminuye conforme el pH aumenta. El mismo comportamiento ha sido observado en experimentos efectuados con columnas de suelo y soluciones de Cr(VI) (Griffin *et al.*, 1977; Bloomfield y Pruden, 1980). Véase figuras III.1 y III.2.

Koppelman y Dillard (1980) investigaron el comportamiento de Cr(III) en presencia de clorita, caolinita e illita a diferentes valores de pH. Observaron que a un pH menor de 4, se adsorbe el ion hidratado, mientras que a los valores de pH de 6, 8 y 10, el cromo se presenta como hidróxido en dichas arcillas. La cantidad

de Cr(III) adsorbida, aunque es diferente para cada una de las arcillas, mantiene el mismo orden de magnitud para valores similares de pH en los tres tipos.

Stollenwerk y Grove (1985), estudiaron las reacciones entre Cr(VI) y aluvión para evaluar las reacciones de contaminación por Cr(VI) en un acuífero aluvial cerca de Telluride, Colorado, E.U.A. Efectuaron experimentos *batch* y en columna, y encontraron que sí se producía adsorción. Los coeficientes de reparto ( $\text{mg l}^{-1}$  de Cr en el agua/  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cr en el material sólido) en los experimentos *batch* variaron desde 52 l/kg para una concentración de equilibrio de  $0.4 \mu\text{mol/l}$  de  $\text{CrO}_4^{2-}$  hasta 1.7 l/kg para una concentración de equilibrio de  $1400 \mu\text{mol/l}$ . El pH del punto de carga cero para el aluvión estudiado fue de aproximadamente 8.3, por lo que al pH del agua subterránea de este acuífero cuyo valor fue de 6.8, la carga neta de la superficie tuvo un valor positivo. La evidencia química indica que los responsables de la adsorción de Cr(VI) son los recubrimientos de óxido e hidróxido férrico de las partículas aluviales. En los experimentos en columna el Cr(VI) se desorbió inicialmente en forma fácil al eluir con agua libre de cromo, sin embargo la velocidad de desorción decreció rápidamente.

La adsorción puede ser un mecanismo importante para la remoción del Cr(VI) de una solución. Se ha encontrado que la adsorción por caolinita y montmorillonita se incrementa al decrecer el pH. Este comportamiento es característico de la adsorción de aniones en general y resulta de la mayor carga superficial positiva neta que se produce al incrementarse la concentración de iones  $\text{H}^+$ .

La dificultad para la remoción de todo el Cr(VI) adsorbido indica la presencia de sitios específicos de adsorción y posiblemente la reducción de Cr(VI) seguida de su precipitación.

El Cr(VI) adsorbido puede incorporarse en la estructura de los óxidos de Fe ya sea como Cr(VI) o como Cr(III), esto se deduce del hecho de que al aplicar tratamientos para desorber al cromo éste se liberó totalmente al atacar el aluvión con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  que reduce los óxidos e hidróxidos cristalinos de Fe.

En el estudio de referencia se observó también que la materia

orgánica no era la responsable de la remoción del Cr(VI) del agua.

Se encontró una relación lineal para la adsorción de Cr(VI) del agua subterránea a una concentración de equilibrio mayor a  $58 \mu\text{mol/l}$ . El máximo de adsorción para Cr(VI) en agua desionizada fue de  $167 \text{mg/kg}$ , el máximo para Cr(VI) en agua preparada en el laboratorio con una composición similar a la del agua subterránea fue de  $141 \text{mg/kg}$ . La presencia de sulfatos y bicarbonatos produjo un decremento del 20% en la cantidad máxima de Cr(VI) adsorbida. La gráfica de Langmuir para la adsorción de Cr(VI) a concentraciones de equilibrio menores a  $58 \mu\text{mol/L}$  Cr(VI) también es lineal, esta relación puede representar al Cr(VI) que fue difícil de remover en los experimentos en columna. Las fuerzas de enlace en este caso son más químicas que electrostáticas y pueden ser un resultado de la deshidratación parcial de  $\text{CrO}_4^{2-}$ . El Cr(VI) que se desorbe fácilmente es posible que esté representado por las gráficas de Langmuir a concentraciones mayores que  $58 \mu\text{mol/L}$ , donde dominarían fuerzas electrostáticas más débiles. Sin embargo, la coincidencia de los datos de adsorción de Cr(VI) con la isoterma de Langmuir no implica necesariamente un mecanismo de adsorción particular.

Se observó que las curvas de adsorción y de desorción de Cr(VI) no coincidían, indicando que el proceso no es completamente reversible, la causa principal de esta diferencia puede ser la adsorción específica de una parte del Cr(VI).

Conforme aumenta la fuerza iónica de una solución particular la adsorción de Cr(VI) generalmente decrece. La solución que ejerció mayor influencia en dicha adsorción fue la constituida por  $\text{HPO}_4^-$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  al 50%, después la de  $\text{SO}_4^{2-}$  y por último  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$ . En parte esto se debe a la carga del ión, así como a su distribución, lo que se relaciona a la estructura molecular del anión en solución. La estructura tetraedral y la carga mayor del  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  es aparentemente más favorable para la adsorción que la estructura plana del  $\text{NO}_3^-$  y la esférica del  $\text{Cl}^-$ . Así  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  pueden impedir la adsorción de Cr(VI) por competencia directa por sitios superficiales específicos. La mayor efectividad del  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$  comparada con el  $\text{SO}_4^{2-}$  es posible que esté relacionada con la formación de complejos de los

fosfatos con el cromo (véase el Capítulo I), o con la precipitación de fosfato de hierro. Ahora bien, el incremento en la concentración de la solución de un electrolito indiferente como  $\text{NO}_3$  o  $\text{Cl}$  causa un decremento en el potencial electrostático cerca de la superficie de una partícula cargada. Este hecho podría resultar en menor adsorción de aniones por procesos no específicos. Aniones tales como  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{HPO}_4^{2-}$  pueden también inhibir la adsorción de  $\text{CrO}_4^{2-}$  al decrecer el potencial electrostático además de la competencia directa por sitios específicos de adsorción.

### III.3 REACCIONES QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN DEL CROMO

Una de las principales reacciones que modifica la adsorción del cromo es la óxido-reducción. La movilidad del Cr(III) está limitada en aguas ligeramente ácidas a básicas por las bajas solubilidades del  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  y  $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3(\text{s})$ , a menos que haya formación de complejos orgánicos solubles del Cr(III). En contraste, la movilidad del Cr(VI) acuoso está controlada principalmente por reacciones de adsorción y desorción.

En los medios naturales el Cr(VI) puede ser reducido por especies como el  $\text{Fe}^{2+}$ , la materia orgánica y el azufre en estado reducido. Por otro lado, el Cr(III) puede oxidarse tanto por el oxígeno disuelto como por los óxidos de manganeso (Grove y Ellis, 1980).

Existen discrepancias acerca de la facilidad de reducción del Cr(VI) por la materia orgánica del suelo. Bartlett y Kimble (1976a,b), observaron la reducción espontánea del Cr(VI) en presencia de dicha materia orgánica a valores de pH básicos. Posteriormente Bloomfield y Pruden (*op. cit.*) atribuyeron esos resultados al método analítico utilizado. Al aplicar otros procedimientos de análisis encontraron que en condiciones aeróbicas la reducción del Cr(VI) por la materia orgánica del suelo no es significativa a un pH mayor de 5.0. Sin embargo, en condiciones anaeróbicas observaron que la concentración de Cr(VI) en solución disminuía de manera importante a un pH de 6.65. Estos autores no diferenciaron en este caso entre la adsorción de Cr(VI)

NO

449

112

102

y su reducción a Cr(III). Posteriormente Bartlett (1986) encontró que se producía fotorreducción de una solución de cromato por extractos de materia orgánica en un lapso de 15 minutos, y que la luz visible producía un mayor efecto que la ultravioleta.

Se ha estudiado la cinética de la oxidación del Cr(III) por reacción con pirolusita  $\beta\text{-MnO}_2$  (s) a diferentes valores de pH y concentraciones de Cr(III) y como función del área externa de la pirolusita. Se observó que la oxidación del Cr(III) no se afecta apreciablemente por el oxígeno disuelto, indicando que el Cr(III) reacciona directamente con  $\beta\text{-MnO}_2$  para dar Cr(VI) y no a través de reacciones catalizadas por el  $\text{O}_2$  en la superficie del mineral. En soluciones ácidas la oxidación del Cr(III) no es lineal con el tiempo posiblemente a causa de que la adsorción fuerte del Cr(VI) aniónico producido limita la cantidad de especies de Cr(III) capaces de contactar sitios activos de oxidación en la superficie de la pirolusita. En soluciones con un pH desde ligeramente ácido hasta básico la oxidación del Cr(III) es muy lenta y está limitada por la baja solubilidad del  $\text{Cr(OH)}_3$  (s).

El Cr(VI) puede ser reducido por  $\text{Fe}^{2+}$ , materia orgánica y especies en las que el azufre esté en forma reducida; pero solamente el  $\text{O}_2$  y  $\text{MnO}_2$  son los oxidantes inorgánicos presentes en el suelo que pueden oxidar al Cr(III). Los óxidos de manganeso tienen una gran capacidad de adsorción para los iones metálicos, proporcionando potencialmente un medio local superficial en el cual se puede llevar a cabo el proceso acoplado de oxidación del Cr(III) y reducción del  $\text{MnO}_2$ .

El  $\beta\text{-MnO}_2$  es la forma más pura y cristalina de  $\text{MnO}_2$  comparada con formas comunes en el suelo como birnesita  $\gamma\text{-MnO}_2$  (s) o criptomalina  $\alpha\text{-MnO}_2$  (s). Consecuentemente  $\beta\text{-MnO}_2$  (s) tendrá una menor energía superficial en relación a otros óxidos de manganeso. De manera que si el Cr(III) se oxida a Cr(VI) por reacción con  $\beta\text{-MnO}_2$ , es lógico suponer que ocurrirán reacciones similares y probablemente más rápidas con otras formas de dióxido de Mn.

La oxidación del Cr(III) a un pH intermedio puede involucrar el amortiguamiento del Cr(III) a una concentración baja pero constante debido a la solubilidad del  $\text{Cr(OH)}_3$ , seguida por la adsorción de una parte de Cr(III) acuoso en la superficie de

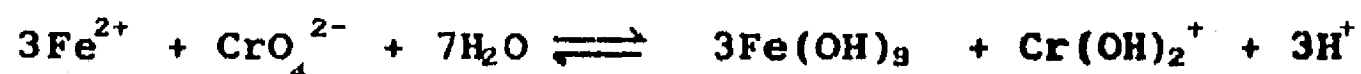
$\beta$ -MnO<sub>2</sub>, oxidación subsecuente a Cr(VI) y desorción en soluciones cercanas a la neutralidad o alcalinas.

Se ha encontrado que el paso limitante en la cinética de la reacción de oxidación en solución ácida es la adsorción de las especies de Cr(VI).

Como conclusión de lo anterior debe señalarse la importancia de examinar la mineralogía y el potencial redox de los materiales de desecho y de los suelos en los lugares donde se depositen residuos con cromo. La presencia de óxidos de Mn indicaría un mayor potencial para el transporte de Cr acuoso como Cr(VI) en las aguas subterráneas, mientras que en ausencia de óxidos de manganeso es difícil que ocurra la oxidación del Cr(III) (Bartlett y James, 1979; Eary y Rai, 1987; Sparks, 1989).

Como ya se señaló, se ha encontrado que el Fe(II) en solución puede reducir al Cr(VI) en el rango de pH de 7.5 a 9.1 pero que el grado de esta reducción depende del pH y de la concentración de Fe(II) y es mayor a un menor pH.

A un pH entre 6.5 y 8.5 la reacción global entre Cr(VI) y Fe(II) es :



A un pH inicial de 9.1 se favorece la reacción entre el Fe(II) y el O<sub>2</sub> con lo que sólo el 20% del Cr(VI) presente se reduce.

En presencia de sulfuros el Cr(VI) se reduce rápidamente. Esta reacción se ha estudiado a un pH de 9.0 en el cual la especie predominante es HS<sup>-</sup>. Como en el caso de Fe(II), los sulfuros también se oxidan por el O<sub>2</sub>, aunque en este caso la velocidad es más lenta y la interferencia no es tan grande. La importancia de esta reacción radica en el hecho de que el H<sub>2</sub>S puede producirse por descomposición de materia orgánica, por reducción bacteriana de los sulfatos o por la descarga de ciertos desechos industriales. El Cr(III) producido por esta reacción puede ser adsorbido por los sólidos suspendidos y eliminado de la solución. (Schroeder y Lee, 1975).

### III.4 INTERACCIONES DEL CROMO EN EL SUELO

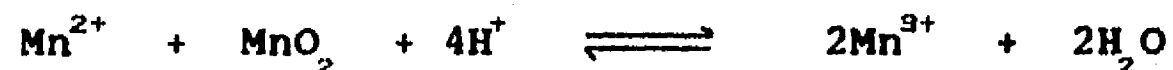
El  $\text{CrO}_4^{2-}$  puede adsorberse de manera similar al  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  por formación de complejos heteropolinucleares puenteados sobre goetita  $\text{Fe} \cdot \text{O} \cdot \text{Cr}(\text{OO}) \cdot \text{O} \cdot \text{Fe}$ , o en óxidos de aluminio y otros coloides superficiales del suelo con carga positiva. El cromato también puede adsorberse por intercambio de ligantes. Es posible que el bicromato se comporte como el  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y se sostenga fuertemente en los suelos, o de manera similar al  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  o  $\text{NO}_3^-$  y permanezca soluble.

El enlace del Cr(VI) en suelos dependerá de su mineralogía y de la relación del pH del mismo al  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  de los coloides involucrados.

Los óxidos de manganeso juegan un papel muy importante en los suelos aeróbicos, se presentan en forma casi universal arriba de pH 5 como recubrimiento mineral y nódulos. Poseen un área superficial muy grande y altas capacidades de intercambio iónico. A un pH mayor que 5 o 6 el  $\text{Mn}^{2+}$  está ligado a la materia orgánica que forma quelatos, pero a un pH más ácido se liga solamente por fuerzas electrostáticas. Observaciones empíricas han llevado a la conclusión de que el  $\text{Mn}^{3+}$  es el agente oxidante más poderoso en los suelos después del  $\text{OH}^-$  (Bartlett, *op. cit.*).

En los suelos se produce un ciclo de óxido-reducción para el manganeso que puede resumirse de la manera siguiente:

1. El Mn(III) se reduce por Fe(II),  $\text{NO}_2^-$ , Cr(III), azufre reducido, fenoles y otros compuestos orgánicos fácilmente oxidables para dar Mn(II).
2. El Mn(II) se adsorbe por el  $\text{MnO}_2$  del suelo y se produce Mn(III) por la reacción:



Para que esta reacción se lleve a cabo se requiere la acomplejación del Mn(III) por ligandos orgánicos o fosfato. Si se remueve el ligando se produce la dismutación del Mn(III) que está termodinámicamente favorecida. El Mn(II) también puede oxidarse a Mn(III) o Mn(IV) por radicales hidroxilo libres.

3. El Mn(III) se oxida espontáneamente por el oxígeno atmosférico



o por los radicales hidroxilo libres para dar Mn(IV).

4. Se repite el ciclo. (Bartlett, *op. cit.*)

En condiciones típicas de campo, el cromo se oxida rápidamente por el manganeso. Esta reacción se utiliza en el estudio de suelos para determinar el manganeso oxidado capaz de reaccionar, como medio para identificar los suelos altamente oxidados y para caracterizar los cambios redox que ocurren cuando los suelos se secan, se almacenan y posteriormente se rehumedecen.

James y Bartlett, (1983a), encontraron que un promedio del 36% del Cr(VI) añadido era removido por 38 suelos que tenían un pH medio de 5.4, mientras que sólo el 13% era removido por muestras encaladas con un pH medio de 7.0. Asimismo, el encalado redujo el Cr(VI) intercambiable en suelos con altos niveles de sesquióxidos de Fe y de Al y caolinita. Este efecto puede haberse debido a un decremento en la carga positiva de los coloides del suelo conforme se incrementó el pH.

En los ambientes con materia orgánica, la remoción del Cr(VI) no intercambiable resultó probablemente de la reducción a Cr(III) y precipitación como Cr(OH)<sub>3</sub> o como un complejo de ácido húmico de alto peso molecular.

Al aumentar el pH del suelo puede decrecer la adsorción de aniones conforme disminuye la carga positiva y también decrecer la remoción de Cr(VI) por reducción. Los fosfatos y sulfatos provocaron la disminución del efecto del Cr(VI) intercambiable.

Los suelos superficiales generalmente removieron menos Cr(VI) que los suelos más profundos.

Dreiss (1986) describe un experimento en el cual se investigó la viabilidad de usar el tratamiento de suelo para eliminar lodos residuales de curtidurías que utilizaban el proceso con cromo. Estos residuos contenían altas concentraciones de cromo, de 21,000 a 55,000ppm en base seca.

Se midió el flujo del contaminante en campo observándose que el cromo en estos residuos tiene una movilidad muy baja.

Menos del 0.1% del cromo total aplicado dentro de los primeros 30cm de profundidad en una parcela de prueba fue transportado en menos de 3 meses a través de la zona superior del suelo. Sin embargo, la lixiviación de los residuos introdujo altas

concentraciones de nitratos y cationes principales al agua subterránea en el mismo tiempo.

Se observó que la concentración de Cr después de los primeros días de su aplicación decreció con el tiempo en todas las profundidades muestreadas, y que cerca del 95% del cromo presente se encontraba en los primeros 30cm. La masa total del elemento medido en el perfil de suelo fue sólo el 82% de la carga total añadida. Cabe señalar que se han encontrado discrepancias similares en otras investigaciones que involucran un balance de metales en el suelo, y se han atribuido a la variabilidad del mismo así como a procedimientos de extracción ineficientes.

Por lo antes expuesto se establece que la naturaleza de las reacciones químicas que controlan la disponibilidad del cromo y su adsorción dependen de su forma química y especiación. En este sentido para estudiar el movimiento del cromo en el suelo, en este estudio se consideraron las reacciones posibles de óxido-reducción, adsorción, complejación y precipitación.

Tanto el Cr(III) como el VI son capaces de adsorberse en las partículas de arcilla, Mn hidratado y óxidos de Fe, siendo el Cr(III) más propenso a la adsorción.

Ambos estados de oxidación del cromo pueden acomplejarse fácilmente con algunos compuestos orgánicos e inorgánicos.

En un medio reductor el Cr puede coprecipitarse con el Fe al estar el suelo saturado con agua.

En los estudios de cromo en suelos debe tenerse en cuenta que las concentraciones de cromo medidas en el material sólido y en el agua intersticial del suelo pueden tener grandes errores. En el caso del suelo, estas incertidumbres se deben a su variabilidad y a la inexactitud de los procedimientos analíticos.

Suárez y Langmuir (*op. cit.*) estudiaron el comportamiento de metales traza (Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Pb y Ag) en un suelo que subyacía un relleno sanitario de Pensilvania, E.U.A., observaron que solamente pequeñas cantidades de los metales pesados se localizaban en lugares capaces de intercambiarlos fácilmente dentro de los subsuelos orgánicos pobres en arcilla. Estos autores determinaron que los óxidos metálicos y los metales traza se encontraban principalmente en los recubrimientos de los

granos de cuarzo. La acomplejación puede tener un papel muy importante en el transporte del cromo, ya que el Cr(III) es capaz de formar una amplia variedad de complejos y de esta manera aumentar su solubilidad, así como modificar sus propiedades en relación al proceso de adsorción.

James y Bartlett (1983b) han estudiado el comportamiento del cromo en el suelo añadiendo diferentes tipos de liqandos: ácido cítrico, ácido etilendiamino penta-acético (DTPA), ácidos fúlvicos y materia orgánica soluble en agua. Estas sustancias son representativas de las contenidas en desechos animales y efluentes industriales que pueden estar presentes en el suelo y subsuelo. Como era de esperarse en todos los casos encontraron una elevación en el valor de pH para el cual se inicia la precipitación del Cr(III), la elevación es mayor al incrementarse la concentración del liqante.

En el estudio de James y Bartlett (1983c) sobre las interacciones entre la óxido-reducción y la acomplejación observaron que según la forma en que se agregaba el Cr(III) al suelo, variaban los niveles de Cr(VI) formados de la siguiente forma : Cr(OH)<sub>3</sub> recién precipitado > Cr-citrato > Cr(OH)<sub>3</sub> viejo en citrato > Cr(OH)<sub>3</sub> viejo. Estudiaron también la oxidación del Cr(III) en efluentes de curtidurías agregados al suelo. Encontraron que la concentración de Cr(VI) se incrementaba durante un mes, a pesar de la presencia de agentes reductores en el suelo y en los desechos. Esto implica mecanismos de oxidación muy complejos del tipo que se explica en el siguiente párrafo.

El hecho de que la cantidad de Cr(VI) formado a partir de Cr(OH)<sub>3</sub> recién precipitado fuera la mayor de todas, puede deberse a que este precipitado probablemente tenía una carga residual positiva pequeña y por lo tanto reaccionó fácilmente con los recubrimientos de óxido de manganeso del suelo. En el Cr-citrato la carga positiva está neutralizada por los grupos carboxilo antes de añadirse al suelo, por lo que la velocidad de reacción con los óxidos de Mn cargados negativamente depende de la velocidad de liberación de Cr<sup>3+</sup> del complejo, ya sea directamente al óxido o indirectamente a hidroxilos y luego al óxido. El Cr-citrato pudo haber permanecido en solución al menos por 1 año y durante este

tiempo formar Cr(VI) continuamente. El área del Cr(OH)<sub>3</sub> en suspensión decreció con el envejecimiento y el grado de cristalinidad se incrementó lo cual explica la menor oxidación de esta forma. Después de 15 días la velocidad de cambio de Cr(VI) en todos los casos fue de casi cero indicando que la oxidación de Cr(III) y la reducción de Cr(VI) se encontraban balanceadas. Respecto a los efluentes de curtidurías se requirió un día para que el Cr(III) del efluente iniciara su oxidación. El Cr(III) insoluble en estos residuos probablemente se presentó como Cr(OH)<sub>3</sub> o como complejo orgánico de alto peso molecular. Cabe señalar que el porcentaje máximo de conversión del Cr(III), presente en los efluentes de curtidurías, a Cr(VI) fue inversamente proporcional a la concentración de Cr(III) añadida. Para la cantidad máxima probada en el experimento (1.8 mmol de Cr(III)/100g de efluente) el porcentaje de conversión Cr(III)-Cr(VI) fue del 1.4% a los 14 días y se redujo a 0.6% a los 28 días.

Los compuestos con potencial para acomplejar al Cr(III) o reducir el Cr(VI) tales como el ácido cítrico o gálico pueden encontrarse en los materiales de desecho orgánico añadidos al suelo, pueden formarse durante su descomposición o la de otros residuos orgánicos en el suelo, o bien producirse a partir de los exudados de las raíces de las plantas.

Otros investigadores aunque no pudieron obtener una conclusión cuantitativa acerca del grado de acomplejamiento del Cr(III) y otros elementos trivalentes como Se, La, Ce, Al y Fe por el humus, al considerar su alta retención y los resultados de las pruebas realizadas de centrifugación y acomplejación de complejos húmicos con estos elementos, concluyen que la acomplejación debe ser fuerte (Benes *et al.* 1976).

Koppelman y Dillard (*op. cit.*) investigaron la adsorción de Cr(III) acomplejado con amoníaco y etilendiamina sobre clorita, caolinita e illita. Determinaron que la cantidad del ion acomplejado adsorbida, dependía del tipo de arcilla así como del liqante. Dentro de este estudio encontraron también que el complejo, una vez adsorbido sufría un proceso de hidrólisis, con el intercambio del liqante por moléculas de agua.

### III.5 CONCLUSIONES PARTICULARES

Las bajas solubilidades del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y  $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3$ , en el rango de aguas ligeramente ácidas a básicas limitan el transporte del Cr(III) a menos de que se formen complejos orgánicos del mismo. En cambio, la movilidad del Cr(VI) está controlada principalmente por reacciones de adsorción y desorción. Las fases minerales con un  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  alto son capaces de adsorber el cromato, las principales fases con esta característica comunes en los acuíferos y en el suelo, son los óxidos de Fe, Mn e hidróxidos y óxidos de Al.

El hecho de que las isotermas de adsorción y desorción del cromo no coincidan indica que el proceso no es reversible.

La presencia de otros aniones en el agua subterránea modifica la adsorción del cromato ya sea por interacciones electrostáticas o a través de la competencia por sitios superficiales.

El suelo es capaz de retener al cromo que percole a través del mismo, el grado de retención depende de manera importante del tipo de coloides del suelo, de la presencia de materia orgánica así como de su pH.

Debido a que las características de adsorción del Cr(III) y del Cr(VI) son diferentes, ya que el primero se encuentra principalmente en forma catiónica y el segundo aniónica en las aguas subterráneas, es importante considerar las reacciones de óxido-reducción que modifiquen las concentraciones de cada especie.

El óxido de manganeso es uno de los compuestos que tiene mayor influencia en la oxidación del cromo. El  $\text{Fe}^{2+}$ , las especies reducidas del azufre y la materia orgánica intervienen en la reducción del Cr(VI).

La predicción del comportamiento químico del cromo no puede efectuarse con base en condiciones de equilibrio debido al carácter inerte de los compuestos de coordinación de este elemento. Es necesario efectuar todavía bastante investigación en este campo.

# Adsorción Cr(III) vs pH

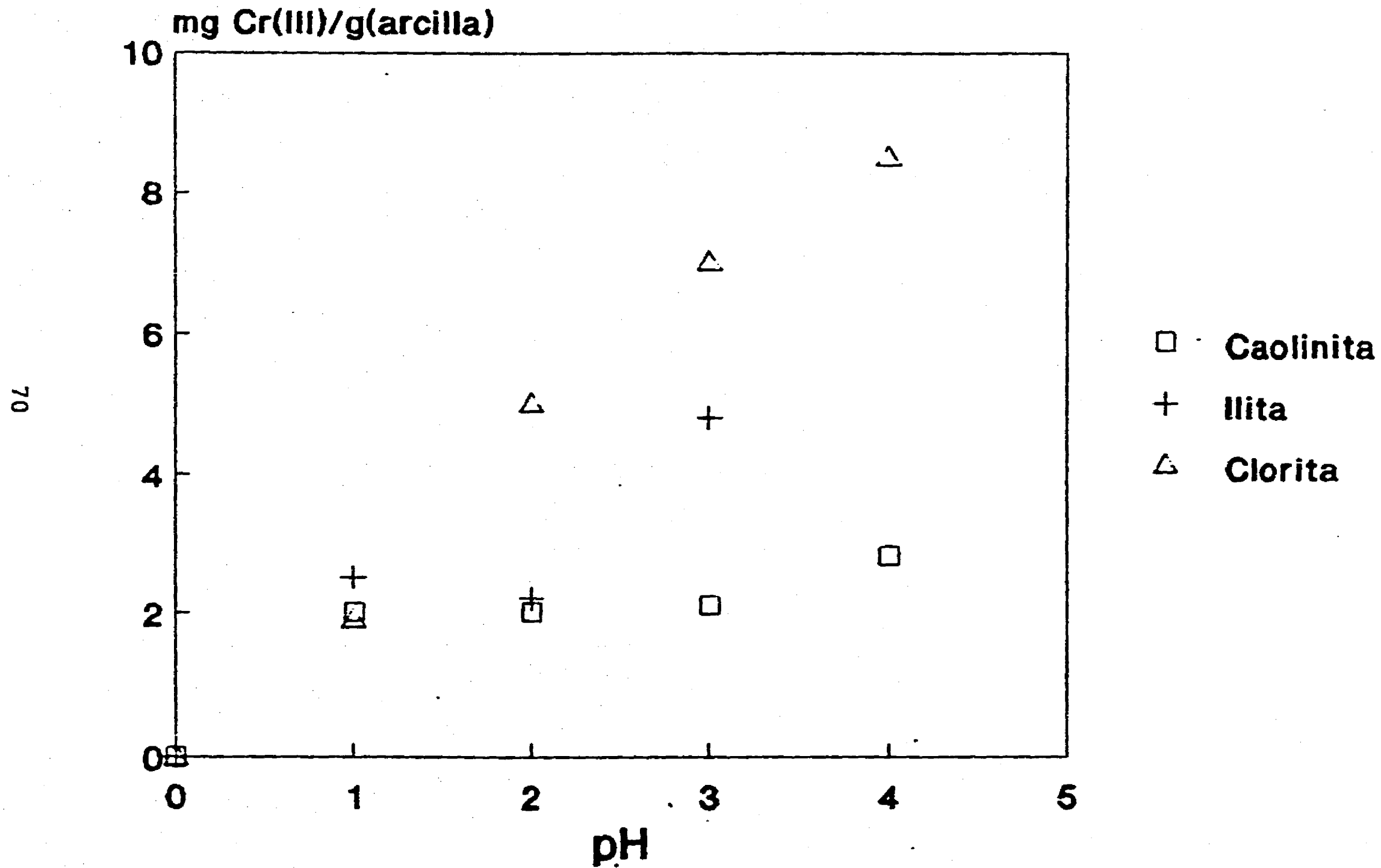


Figura III.1. Variación de la adsorción de Cr(III) respecto al pH  
(A partir de Koppelman y Dillard, 1980)

## Adsorción Cr(VI) vs pH

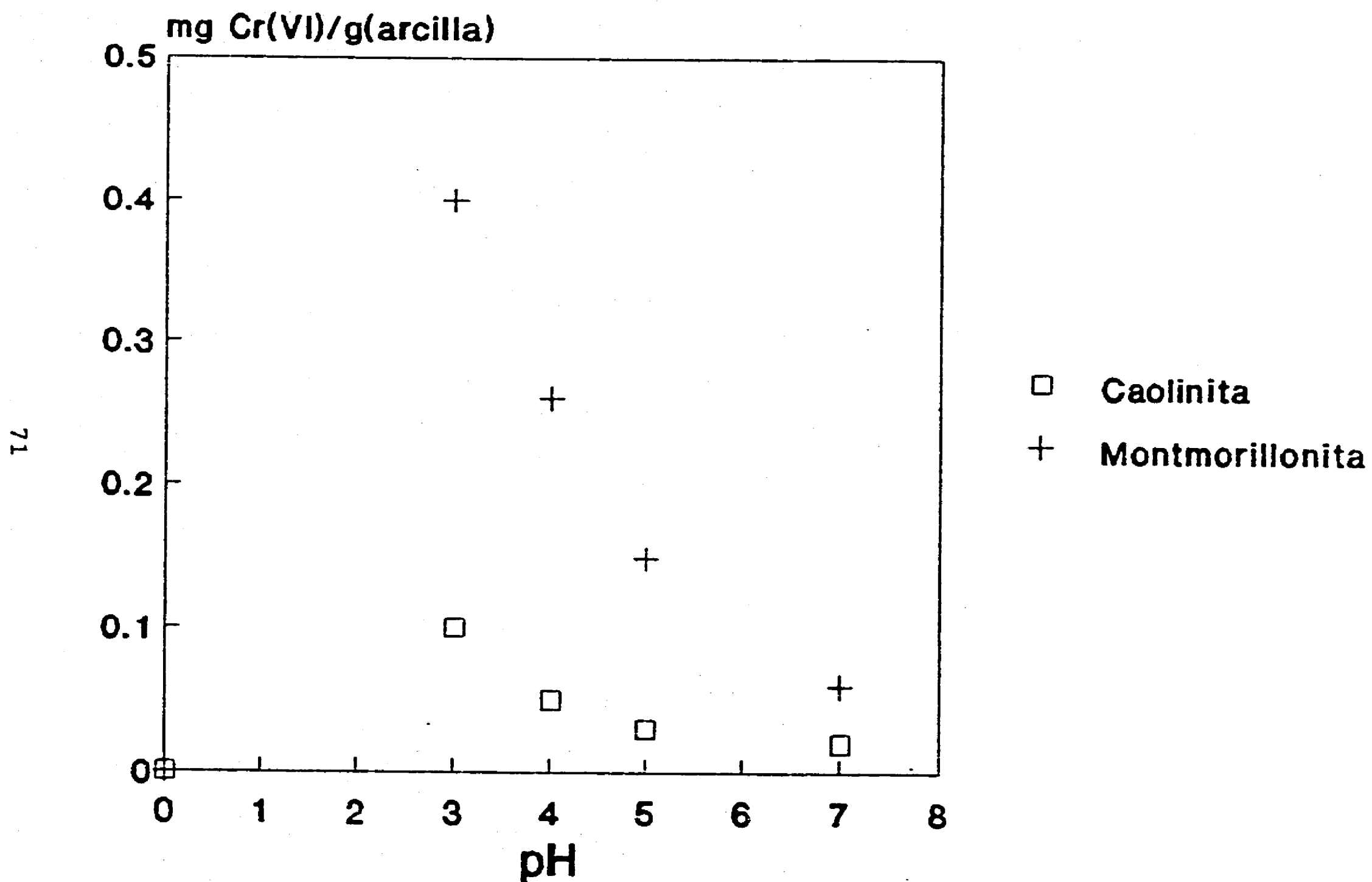


Figura III.2. Variación de la adsorción de Cr(VI) respecto al pH  
(A partir de Griffin *et al.*, 1977).

## CAPITULO IV PARTE EXPERIMENTAL

### IV.1 ESQUEMA METODOLOGICO.

En función de los objetivos del presente trabajo la metodología del estudio incluyó las siguientes etapas:

- 1.-Selección y puesta a punto de los métodos analíticos para la determinación de cromo total y cromo hexavalente con los materiales y equipo disponibles en el Instituto de Geofísica. El método o métodos elegidos deben ser exactos, precisos, de bajo costo y adecuados a los niveles de concentración esperados en las muestras.
- 2.-Con objeto de conocer la situación actual respecto a la contaminación por cromo en el agua subterránea del valle de León se planteó la realización de muestreos de agua subterránea en los pozos del valle. Una vez delimitada la zona más contaminada, se intensificó el muestreo en la misma incluyendo la toma de muestras a diversas profundidades.
- 3.-Determinación en campo de aquellas especies susceptibles de alteración en su transporte hasta el laboratorio. En particular pH, conductancia, alcalinidad, temperatura, Cr(VI) y Eh.
- 4.-Determinación en el laboratorio de los principales parámetros físico-químicos, Cr<sub>total</sub>, Cr(VI), Fe y Mn con objeto de obtener las características hidrogeoquímicas generales, así como la distribución del contaminante en el agua subterránea de todo el valle.
- 5.-Realización de perforaciones dentro de la zona con mayor concentración de cromo en el agua. La metodología de las perforaciones debe ser con nucleado sin utilizar lodos o agua como fluidos de perforación para evitar la alteración y contaminación de las muestras.
- 6.-Utilización de los pozos perforados como piezómetros de observación.
- 7.-Análisis de Cr(VI) adsorbido, Cr total, Mn y Fe totales, en los núcleos del material sólido obtenidos, para diferentes



profundidades.

8.-Realización de experimentos con columnas del material sólido en el laboratorio, para inferir si existe algún tipo de retardo del medio poroso en el movimiento del cromo dentro de la zona más contaminada del acuífero.

9.-Análisis e interpretación de resultados.

#### IV.2 ASPECTOS GENERALES HIDROGEOLOGICOS

*Ubicación.* El valle de León se localiza al noroeste del estado de Guanajuato; queda comprendido entre los paralelos  $20^{\circ}50'$  y  $21^{\circ}11'$  de latitud norte, y entre los meridianos  $100^{\circ}30'$  y  $101^{\circ}50'$  de longitud oeste. Comprende al municipio de León y parte de los de Silao, Romita y San Francisco del Rincón. (Figura IV.1)

Limita al norte y poniente con la Sierra de Guanajuato, al oriente con los valles de Silao, Romita, y al sur con los de Benjamo e Irapuato.

*Clima.* El clima del valle es de tipo estepario seco, con invierno seco no riguroso, tiene una estación de lluvias bien definida en el verano. La temperatura media anual varía entre  $18^{\circ}$  y  $19^{\circ}\text{C}$ .

La precipitación media anual es del orden de 600mm y es de ocurrencia muy irregular. Las lluvias son torrenciales, y por las condiciones topográficas y la permeabilidad de los suelos en ciertas áreas, se favorece la infiltración.

*Hidrogeología.* El valle de León es de origen tectónico, se encuentra limitado al norte y al suroeste por la Sierra de Guanajuato y por el fallamiento normal a la misma. (Figura IV.2).

Desde el punto de vista litológico el valle es una zona muy heterogénea con variaciones horizontales y verticales.

En el valle de León se ha definido un sistema acuífero libre heterogéneo, que presenta semiconfinamiento en algunas zonas de la parte central. A nivel regional se le puede caracterizar por una unidad hidrogeológica de medio granular con un espesor aproximado de 450m (Terciario Granular Indiferenciado), que sobreyace a una unidad con fracturamiento (componente ignimbrítico de la Ignimbrita Cuatralba) que posee un espesor variable que alcanza

alrededor de los 80m, a la cual subyace otra unidad permeable (Toba de la Ignimbrita Cuatralba) con un espesor de 150m (Hernández, 1991). Localmente el área de mayor contaminación por cromo tiene un comportamiento hidrogeológico muy particular el cual es descrito en el capítulo V.

Se presentan afloramientos de las siguientes unidades litológicas: areniscas tobáceas, sedimentos marinos, depósitos continentales, conglomeraos rojos, pizarras, granitos, andesitas, riolitas, tobas riolíticas y derrames de basalto. Estas rocas comprenden edades desde el Triásico al Cuaternario.

Los depósitos continentales se localizan en la planicie del valle de León. Están constituidos por capas de caliza, arenas finas y limos, que presentan un amplio rango de permeabilidades predominando las medias y bajas (SARH, 1982).

En el Valle se presentan las siguientes unidades permeables (Rodríguez *et al.*, 1991) (Figura IV.3):

**Ignimbrita Cuatralba (miembro superior).**- Aflora principalmente en la región de los Altos de Jalisco y en la Sierra de Guanajuato. Está formada por ignimbritas con alto grado de fracturamiento. Se ha detectado en el subsuelo a profundidades mayores de 250m.

**Ignimbrita Cuatralba (miembro inferior).**- Aflora en los Altos de Jalisco y en menor medida en la Sierra de Guanajuato. Está constituida por toba sin soldar de composición riolítica que subyace a la ignimbrita. Presenta porosidad granular. La permeabilidad de esta unidad puede variar en las diversas regiones del valle.

**Basalto Dos Aguas.**- La forman basaltos con alto grado de fracturamiento. Aflora en los Altos de Jalisco y se ha detectado a diferentes profundidades en el subsuelo del valle (43 y 128 m en dos pozos).

**Basalto El Cubilete.**- Está formada por basaltos fracturados, se presentan algunos afloramientos de la misma en la Sierra de Guanajuato y en los lomeríos de la porción sur. Su presencia es más escasa que la del Basalto Dos Aguas.

**Terciario Granular Indiferenciado.**- Está presente en toda la llanura de León y la cubren sedimentos cuaternarios. La

constituyen conglomerados, areniscas, limolitas, lutitas y calizas de origen lacustre. Forma el espesor más importante del acuífero y sobreyace a la Ignimbrita Cuatralba. Presenta permeabilidad variable, que en promedio equivale a arenas de grano mediano a fino.

Sedimentos Cuaternarios.- Forma las capas someras del valle y el pie de monte de las estribaciones montañosas, está formada por suelos residuales de material aluvial y detritus resultantes de la erosión de las rocas aflorantes.

Unidades Semipermeables.-

Andesita Bernalejo.- Constituye una unidad semipermeable que aflora en la porción NW del Valle, está formada por derrames lávicos andesíticos.

Unidades Impermeables.-

Piroxenita San Juan de Otates.- Es un complejo ultramáfico que aflora en la Sierra de Guanajuato. Aunque tiene una escasa importancia hidrogeológica, su composición química, con niveles altos de cromo, debe ser considerada como posible fuente de la presencia de este elemento en el agua subterránea del Valle.

Complejo Volcanosedimentario Sierra de Guanajuato.- Está constituida por una secuencia volcánica y otra sedimentaria, con bajo grado de metamorfismo. Aflora principalmente en la Sierra de Guanajuato.

Suite Plutónica la Luz.- Conjuntamente con el Granito Comanja que afloran ambos en la Sierra de Guanajuato, constituye otra formación impermeable.

Conglomerado Guanajuato.- Se le considera la base impermeable del acuífero.

Al suroeste de la ciudad de León existe comunicación hidráulica subterránea entre los valles de León y San Francisco del Rincón, a través de los depósitos sedimentarios comunes a ambos valles. También, se tiene comunicación del Valle de León hacia los de Silao y Romita a través de depósitos continentales.

Existe poca información sobre aspectos importantes de la

hidrología del valle como: piezometría, pruebas de bombeo, aforo de corrientes, etc. (SARH, *op. cit.*; Rodríguez *et al.*, *op. cit.*).

La extracción del agua subterránea ha ocasionado un abatimiento promedio de los niveles estáticos entre 1948 y 1982 de 42.4m; el mayor cono de abatimiento se localiza al sur de la ciudad.

El valle se comporta como una zona de recarga. El análisis de los niveles piezométricos realizados por el Instituto de Geofísica (Rodríguez *et al.*, *op. cit.*) llevó a las siguientes observaciones: las componentes horizontales de flujo tienden radialmente hacia la zona de Los Ramírez. El flujo en la porción noroeste y oeste del Valle (para pozos con profundidades del nivel estático entre 35 y 100m) tiende hacia el suroeste y el centro del valle. Hacia el oeste del cono de abatimiento el flujo se orienta en dirección hacia el sur y suroeste. La región ubicada al sur de La Laborcita presenta una dirección preferencial hacia el suroeste, reflejando la influencia de la recarga proveniente de la Sierra de Guanajuato. No se observa influencia del cono de abatimiento. En los aprovechamientos con menos de 35m de profundidad al nivel estático, se refleja la influencia de la recarga que proviene de los Altos de Jalisco. Las componentes horizontales de flujo se ajustan a la dirección del cauce del Río León (Figura IV.4).

Las entradas de agua al subsuelo provienen del flujo subterráneo desde áreas vecinas y de la infiltración del agua de riego más la precipitación pluvial.

El volumen correspondiente a la salida de agua está integrado por la extracción de los pozos del área y por el flujo en manantiales. No se han encontrado evidencias de salidas por flujo subterráneo hacia zonas vecinas, ya que la intensa explotación ha hecho que el flujo sea sólo dentro del mismo valle.

#### IV.3. MUESTREO Y ANALISIS EN CAMPO

Con objeto de conocer la situación actual respecto a la contaminación por cromo del agua subterránea, se consideró necesario realizar muestreos, principalmente en los pozos cercanos a fuentes emisoras de cromo. Los pozos se seleccionaron conforme a

los siguientes criterios: de acuerdo a su ubicación considerando tener puntos distribuidos por todo el valle, las posibles fuentes contaminantes, el flujo del agua subterránea, los resultados que se iban obteniendo en el campo, así como las posibilidades prácticas de acceso y toma de las muestras.

Se efectuaron muestreos de agua en 6 períodos, los tres primeros abarcando pozos diferentes, y los tres últimos en pozos ya analizados, con objeto de determinar posibles cambios en la concentración de cromo con el tiempo y de ubicar en forma más precisa la zona contaminada. Los muestreos se efectuaron en los meses de junio, julio y septiembre de 1988, febrero de 1989, marzo y agosto de 1990. La localización de los pozos en los que se realizó la toma de muestras se presenta en la Figura IV.5.

El primer muestreo se efectuó los días 10, 11 y 12 de junio de 1988, en pozos situados al oeste y suroeste de la ciudad de León, Gto., la primera zona de muestreo se definió considerando estudios previos (SARH, 1982; Hernández, 1987), en los cuales se señalaba la existencia de contaminación en los pozos de dicha área (Oeste de León hacia San Francisco del Rincón), que se atribuía principalmente a la empresa "Química Central".

La segunda zona se localizó al este de la ciudad de León a lo largo de la carretera rumbo a Silao. Información verbal proporcionada por la SARH (1988), indicaba la presencia de cromo en esa zona. Las actividades de muestreo se efectuaron del 14 al 16 de julio de 1988.

El tercer muestreo se realizó del 22 al 24 de septiembre de 1988, en los pozos situados al sur de la ciudad, con objeto de abarcar la zona comprendida entre las dos anteriores y así tener un panorama más completo de los niveles de contaminación.

El cuarto muestreo se concentró en los pozos que habían mostrado mayores concentraciones de cromo y en los alrededores de los mismos, a fin de tener una idea más clara del límite de la zona contaminada en el plano horizontal, así como de la evolución de las concentraciones de cromo en el tiempo. También se obtuvieron muestras de algunos pozos localizados al norte de la ciudad, así como del agua de la Presa "El Palote", para determinar la posibilidad de aporte de cromo desde esta zona. Esta actividad

se realizó el 24 y 25 de febrero de 1989.

El quinto muestreo se efectuó los días 9 y 10 de marzo de 1990, y se concentró en los alrededores de Química Central. Además de los pozos, algunos de ellos analizados con anterioridad, se incluyeron muestras de agua de la presa "San Germán", de un río que recibe aporte de la misma, así como del desahue de una curtiduría.

Los días 24 y 25 de agosto de 1990 se llevó a cabo el sexto muestreo. Este abarcó los pozos con altas concentraciones de cromo ubicados alrededor de Química Central, además de los nuevos pozos profundos localizados cerca de dicha área.

El análisis en el campo de algunas especies es muy importante, a fin de evitar la alteración de la composición de las muestras que puede darse por el tiempo que transcurre entre su toma y la determinación analítica en el laboratorio. En particular, se recomienda efectuar en un lapso corto el análisis de cromo, con este objeto se llevaron a cabo las determinaciones semi-cuantitativas de Cr(VI) *in situ*. Así mismo, se efectuó la medición en campo de alcalinidad, pH, conductancia, Eh, y temperatura del agua. Se proporcionó atención particular al procedimiento y cuidados del muestreo, se siguieron las recomendaciones señaladas en Claasen, H. C. (1982), respecto a la forma de tomar la muestra, así como las señaladas en Waterloo University (1980), en lo concerniente a la preservación de la muestra en función de la especie a determinar.

Para evitar contaminación del agua debida al recipiente de muestreo, las botellas muestreadoras se enjuagaron con una solución de HCl, enseguida con agua destilada y finalmente con el agua misma del pozo. Se utilizaron recipientes de polietileno con tapa y contratapa para contener las muestras destinadas a la determinación de iones principales y metales (excepto cromo), y recipientes de vidrio con tapa metálica sellados con parafilm para las muestras destinadas al análisis de  $\text{NO}_3^-$ , DQO y Cr. Al llenar las botellas con agua se evitó dejar un espacio vacío en las mismas.

Según la especie a analizar, se tomaron diferentes volúmenes con los preservadores adecuados:

-1 litro en botella de polietileno para  $\text{SO}_4^{2-}$ , alcalinidad, pH, conductancia, SDT y  $\text{Cl}^-$ .

-0.5 litros añadiendo  $\text{HNO}_3$  en botella de polietileno para metales.

-0.5 litros en botella de vidrio para cromo.

-0.25 litros en botella de vidrio preservados con  $\text{HgCl}_2$  para  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_3$ .

-0.125 litros en botella de vidrio añadiendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para DQO.

Las botellas con las muestras de agua se mantuvieron en refrigeración dentro de una hielera desde su toma hasta su llegada al laboratorio.

El pH fue determinado potenciométricamente, utilizando un equipo Conductronic PC18, que se calibró con soluciones reguladoras equilibradas a la temperatura del agua de cada pozo (Armienta et al., 1987).

Las conductancias se midieron previa calibración del conductímetro con una solución de 1000  $\text{mq/l}$  de  $\text{NaCl}$  cada 5 muestras.

La temperatura se midió con una sonda conectada a un potenciómetro, y con un termómetro de mercurio.

El potencial de óxido-reducción (Eh) fue determinado con un electrodo combinado de Pt y calomel. Cada 5 muestras se midió el potencial correspondiente a la solución Zobell para efectuar la calibración de la medida. Se esperó un tiempo de estabilización entre 15 y 30 minutos, que estuvo limitado por la necesidad de tomar un cierto número de muestras en un período establecido. Los resultados se corrigieron con base en la medida dada por la solución Zobell, así como por la temperatura.

El  $\text{Cr(VI)}$  fue analizado colorimétricamente por formación del complejo púrpura-rojizo con difenil-carbazida y comparación visual. El método consistió en tomar una alícuota de 10ml de la muestra, verterla en un tubo de ensaye y añadir 10 gotas de la disolución ácida de difenil-carbazida. Para cada determinación se prepararon estándares de 0.01, 0.05 y 0.1  $\text{mq}$  de  $\text{Cr(VI)}$ , y cada 5 muestras de 1.0 y 10.0  $\text{mq/l}$ , a partir de una solución *stock* de 50  $\text{mq/l}$  preparada previamente. La comparación de color se efectuó por comparación visual a los 10 minutos de añadido el reactivo. Este procedimiento se adaptó de APHA (1989), y se probó

previamente en el laboratorio por el método de adiciones conocidas añadiendo a muestras reales una cantidad conocida de cromo y comparando las determinaciones efectuadas midiendo visualmente y con espectrofotómetro.

La alcalinidad se obtuvo por titulación con HCl utilizando como indicador la mezcla rojo de metilo-verde de bromocresol, siguiendo la metodología de APHA (1989) y Williams (1979).

#### IV.4 METODOLOGIA ANALITICA

##### IV.4.1 Determinaciones Efectuadas en el Laboratorio del IGF

En el laboratorio se determinaron para cada muestra los principales parámetros fisicoquímicos: conductancia, pH, alcalinidad, sólidos disueltos totales,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , así como de especies presentes generalmente en bajas concentraciones como  $\text{F}^-$ , Cu, Fe, Cr(VI),  $\text{Cr}_{\text{total}}$  y taninos; las determinaciones se efectuaron por duplicado o triplicado.

Los efluentes de curtidurías contienen altas concentraciones de materia orgánica, por ello se efectuaron también determinaciones en el laboratorio de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ , y DQO como indicadores de este tipo de contaminación.

Para la determinación de los iones principales, se siguieron básicamente los métodos descritos en APHA (*op. cit.*), los cuales han sido probados y adecuados a las muestras de agua subterránea en el Laboratorio de Química Analítica del IGF. Los resultados analíticos se han comprobado con el estándar de minerales de la Environmental Protection Agency, y a través del análisis de las mismas muestras en el Laboratorio de Geoquímica de la Universidad de Waterloo en Canadá.

El  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  se cuantificaron por titulación complejométrica con EDTA. En una alícuota de la muestra se determinan la suma de calcio y magnesio utilizando como indicador negro de eriocromo T y ajustando el pH a 10, y en otra se cuantifica el calcio elevando el pH a 12 y usando como indicador murexida. El magnesio se obtiene por diferencia.



El contenido de  $\text{SO}_4^{2-}$  se determinó con el método turbidimétrico modificado. Se pesó exactamente la cantidad de  $\text{BaCl}_2$ , diferente para altas y bajas concentraciones de sulfatos, con lo que se logró mayor reproducibilidad.

Las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$  se midieron con electrodos selectivos, adecuando el medio para evitar interferencias y mantener una fuerza iónica constante.

El  $\text{Na}^+$  y el  $\text{K}^+$  se cuantificaron mediante fotometría de flama utilizando  $\text{LiNO}_3$  como *buffer* de radiación.

Las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y taninos se midieron espectrofotométricamente. El desarrollo del color para nitratos se efectuó por reacción con el ácido fenol-disulfónico. Los taninos dan un color azul con los ácidos molibdofosfórico y tungstofosfórico.

Las cantidades de  $\text{Cu}$  y  $\text{Fe}$  se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica utilizando un equipo Perkin Elmer 2380.

La DQO se obtuvo titulando con sulfato ferroso amoniacal el agua tratada con dicromato de potasio.

El pH y la conductancia se midieron de la misma manera que en campo.

La alcalinidad ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) se determinó por titulación volumétrica usando como indicador la mezcla rojo de metilo-verde de bromocresol, y calentando hacia el final de la titulación para eliminar el  $\text{CO}_2$  y obtener un punto de equivalencia más preciso.

El  $\text{NH}_4^+$  se cuantificó mediante electrodo selectivo.

#### IV. 4.3 Determinación de Cromo

El hecho de que el cromo se presente en dos estados de oxidación en las aguas naturales:  $\text{Cr(III)}$  y  $\text{Cr(VI)}$  implica la utilización de metodologías específicas que permitan diferenciarlos, principalmente detectar el  $\text{Cr(VI)}$  en bajas concentraciones ya que en este estado de oxidación la toxicidad del elemento es mucho mayor. La determinación de las técnicas analíticas a estudiar, con objeto de elegir la más adecuada para

la investigación, se basó en la disponibilidad de equipo en el Laboratorio de Química Analítica del IGF, en los límites de detección proporcionados por cada método, en las concentraciones máximas permisibles en el agua potable, así como en el costo del análisis.

Se probaron los métodos colorimétrico, polarográfico y espectrofotométrico de absorción atómica para la cuantificación de cromo. Otros métodos que se utilizan para la determinación de cromo son la espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito, la activación neutrónica y espectrometría gamma, la cromatografía de gases (posterior a la formación de un quelato volátil de cromo), la fluorescencia de rayos X, la espectroscopía de emisión, la espectroscopía de emisión con fuente de plasma y el método PIXE (Emisión de Rayos X Inducida por Protones).

#### IV.4.2.1 Método Colorimétrico

En APHA (*op. cit.*) se describe un procedimiento para la determinación de cromo hexavalente en agua potable. El método se basa en la reacción del Cr(VI) con difenil-carbazida en medio ácido, con lo que se produce un color púrpura-rojizo. Se reporta una cantidad mínima detectable de  $3\mu\text{g/l}$  mediante comparación visual, y de  $5\mu\text{g/l}$  utilizando un colorímetro con longitud de paso óptico de 5cm. La precisión reportada es de  $10\mu\text{g/l}$  para concentraciones inferiores a  $400\mu\text{g/l}$ .

Este método se probó en primer lugar mediante la obtención de una curva patrón con concentraciones de cromo comprendidas entre 4 y  $200\mu\text{g/l}$ . Las disoluciones se prepararon con dicromato de potasio J.T. Baker, y la disolución de difenilcarbazida con el reactivo de Merck. Se utilizó un espectrofotómetro Carl-Zeiss PM2 DL, con longitud de paso óptico de 1cm. las lecturas de absorbancia fueron efectuadas a 540nm. Se prepararon disoluciones de las diferentes concentraciones por triplicado. El método se comprobó añadiendo una cantidad conocida de Cr(VI) a muestras de agua subterránea que carecían del elemento.

Los datos de absorbancia vs concentración presentaron un coeficiente de correlación de 0.999. Se observó un comportamiento

lineal en el rango de concentraciones comprendido entre 4 y 200 µg/l de cromo hexavalente. El análisis de las muestras adicionadas con cromo dio resultados satisfactorios excepto en una de ellas que presentó un error de -23%, debido probablemente a que contenía una elevada concentración de sólidos disueltos. En la Figura IV.6 se presenta una curva de calibración típica.

#### IV.4.2.2 Método Polarográfico

El Cr(VI) puede determinarse mediante polarografía clásica o impulsional utilizando como electrolito soporte una disolución de NaOH en concentración 0.1 o 1M. En estas condiciones se observa una sola onda de reducción cuya intensidad límite es proporcional a la concentración de Cr(VI). (Milner, 1957).

Para probar el método se prepararon soluciones de Cr(VI) a partir de cromato de potasio J.T. Baker. A cada patrón se le añadió la cantidad correspondiente para tener una solución de NaOH 0.1M como electrolito soporte.

Para la obtención del polarograma se utilizó un polarógrafo Sargent Welch modelo 3001 para polarografía clásica. Las condiciones de operación del equipo se presentan en la curva de calibración (Figura IV.7).

Se obtuvieron polarogramas para concentraciones de cromo comprendidas entre  $0.05 \times 10^{-3} \text{M}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ . Con objeto de determinar la cantidad mínima detectable, se registraron las curvas intensidad-potencial disminuyendo la concentración hasta llegar a dos veces el nivel de ruido del equipo. Para cada concentración se registraron 3 polarogramas.

La relación entre la intensidad límite y la concentración mostró un comportamiento lineal en el rango estudiado, con un coeficiente de correlación de 0.995.

La cantidad mínima detectable con este equipo fue de  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  de cromo. Esta concentración es superior en un orden de magnitud a la concentración máxima permisible en agua potable, por lo que no satisface los requerimientos de límite de detección. No se intentaron utilizar otras técnicas electroquímicas debido a que el método por absorción atómica permitió realizar las determinaciones

al nivel de detección deseado.

La intensidad límite obtenida en las muestras con adición de cromo fue igual a la de los patrones para la cantidad añadida.

#### IV.4.2.3 Método por Espectroscopía de Absorción Atómica

Las muestras fueron sometidas al tratamiento con ácidos especificado en el ASTM (1979) para la determinación de cromo total recuperable.

Ya que se esperaban niveles de cromo por debajo del límite de detección por absorción atómica (0.05mg/l), se procedió a concentrar las muestras 1:2 mediante evaporación.

Se tomó una alícuota de 100ml de la muestra, la cual se evaporó hasta 50ml y a continuación se filtró. El filtrado se sometió a digestión con HCl y HNO<sub>3</sub>, y posteriormente se le añadió NH<sub>4</sub>Cl para eliminar las interferencias de Fe, Ni, Co y Mg (Miller, 1988).

Los estándares se prepararon a partir de una solución *stock* de 1000mg/l de Cr diluyendo con HNO<sub>3</sub> diluido y añadiendo solución de NH<sub>4</sub>Cl.

El material de vidrio se enjuagó con una solución de HNO<sub>3</sub> y HCl en agua, y a continuación con agua destilada.

Para la medición de la absorbancia se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica con flama reductora aire-acetileno y esfera de impacto.

El método se probó con patrones sometidos al tratamiento descrito con objeto de determinar rango lineal, reproducibilidad y cantidad mínima detectable.

Se obtuvo un rango lineal entre 0.05 y 5.0mg/l. La desviación estándar relativa fue de 0.8% y la cantidad mínima detectable de 0.05mg/l para soluciones de cromo en agua destilada.

#### IV.4.2.4 Conclusiones en relación a los Métodos Analíticos

El método colorimétrico probado posee las características adecuadas de linealidad y cantidad mínima detectable (0.004mg/l)

para su aplicación en la determinación de contaminación de agua por cromo, ya que el límite de detección es inferior a la cantidad máxima permisible en agua potable. Para el análisis de muestras con una alta concentración de sólidos disueltos es conveniente diluirlas y efectuar el análisis en la muestra diluida y sin diluir. La intensidad del color, visible hasta una concentración de 0.01mg/l, permite adecuar la metodología para efectuar determinaciones semi-cuantitativas en campo.

En relación al método por polarografía clásica, se considera adecuado para concentraciones relativamente elevadas de cromo. La cantidad mínima detectable (2.6 mg/l) se encuentra por encima del nivel de concentración establecido para el agua potable. Se puede lograr disminuir esta cantidad con un control de temperatura y modificación de las condiciones de operación al bajar la concentración. La adaptación de un módulo de polarografía impulsional al equipo básico lograría disminuir aún más la cantidad mínima detectable. Sin embargo, debido a lo elevado de la cantidad mínima detectable por polarografía clásica, no se consideró conveniente utilizarla en este estudio.

El análisis por espectroscopía de absorción atómica es conveniente cuando se desee determinar cromo total, ya que el tratamiento de la muestra con el procedimiento descrito no permite diferenciar entre los estados de oxidación del elemento. La cantidad mínima detectable (0.05mg/l) permite determinar si se sobrepasan los límites establecidos para agua potable, por lo que su aplicación es adecuada para estudios de calidad del agua.

Con base en las consideraciones anteriores se decidió efectuar la cuantificación de cromo total por espectrofotometría de absorción atómica, de Cr(VI) mediante colorimetría y obtener Cr(III) por diferencia, para las muestras de agua del Valle de León.

#### IV.5 ESTUDIOS EN EL MATERIAL SOLIDO

Para investigar las características que puede tener el movimiento del cromo en el agua subterránea, es importante conocer las propiedades y el comportamiento químico del material sólido al interactuar con el cromo en solución.

Las características químicas del material sólido se conocen a través del análisis químico del mismo, así como del análisis de soluciones extractantes específicas para ciertos iones.

El comportamiento de la matriz sólida en relación al cromo disuelto puede estudiarse a través de la realización de experimentos de laboratorio, los cuales aunque no brindan una información exacta del comportamiento que se tiene en el campo, proporcionan una aproximación a dicho comportamiento.

Con el fin de definir las condiciones para efectuar la extracción de cromo, hierro y manganeso, determinar la concentración de cromo en el medio poroso del acuífero, así como para estudiar la interacción entre el metal disuelto y dicho material, en una primera etapa se tomaron muestras de suelo en los alrededores de la empresa Química Central. Unas se obtuvieron de un lado del cementerio de cromo (Véase Figura IV.8) del cual se abundara posteriormente, y las otras de un lugar fuera de interacción con posibles fuentes contaminantes pero cerca de la zona considerada como contaminada.

Se efectuaron pruebas con diferentes extractantes de Cr(VI) adsorbido recomendados en la literatura ( $K_3PO_4$  .01M,  $KH_2PO_4$  .01M, H<sub>2</sub>O destilada), para las muestras de suelo procedentes de varias profundidades, se encontró que el agua destilada era el mejor medio para la extracción del Cr(VI) en el material estudiado.

Debido a que la presencia de óxidos de Fe y Mn puede modificar la movilidad del cromo a través de procesos de adsorción y de óxido-reducción, se consideró conveniente determinar la concentración de estos metales en el material sólido. Para ello se probaron diversas soluciones extractantes: acetato de amonio 1 M, cloruro de calcio 0.5M, ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA) 0.1M a un pH=5. Se determinó que la mejor extracción se lograba

con el EDTA tanto para Fe como para Mn.

La hidrogeoquímica del agua de los pozos cercanos al punto de muestreo del suelo, indicó una sobresaturación en goetita, con un índice de saturación promedio de 7.0, los índices de saturación se obtuvieron utilizando el programa de modelación hidrogeoquímica EWATSPEQ facilitado por la U.de Waterloo, que calcula los índices de saturación para los minerales de posible formación en el agua subterránea considerando la fuerza iónica, la temperatura y el pH del agua. Debido a las propiedades ya señaladas de los óxidos e hidróxidos de Fe en relación al cromo, se consideró posible la adsorción del mismo sobre el hidróxido férrico precipitado en la matriz sólida del acuífero. Por ello, para determinar si se presentaba este proceso, se efectuaron experimentos de modelación en laboratorio con columnas de suelo procedentes de esta zona.

Se realizó una prueba preliminar con material obtenido a un lado del cementerio de cromo, la cual consistió en determinar las concentraciones de Cr(VI) y de  $\text{Cl}^-$  a la salida de una columna de vidrio empacada con el suelo previamente tamizado a 12 mallas, a la cual se le añadió en forma continua una solución conteniendo ambos iones. Se utilizó el  $\text{Cl}^-$  como soluto no reactivo con fines comparativos, se eligió este ión debido a que por lo general tiene poca interacción con el material acuífero, así como a la facilidad de su determinación analítica. Para efectuar el experimento se utilizó una columna de vidrio para cromatografía sencilla, con diámetro interno de 2.2 cm a la cual se colocó un tapón en cuyo centro se introdujo una pipeta Pasteur. El suelo se empacó hasta una altura de 6.5 cm sobre una capa de tela delgada que impidiera el paso de las partículas sólidas mas no el del agua (Figura IV.9). Se tomaron alícuotas con las cubetas que se utilizan en el fotómetro de flama a la salida de la pipeta, con objeto de tener muestras a intervalos de tiempo cortos y así lograr una mejor definición de la variación en la concentración. Las alícuotas se diluyeron hasta 25 ml para efectuar la determinación colorimétrica de Cr(VI) y, mediante electrodo selectivo, de  $\text{Cl}^-$ .

Debido a que los resultados de los análisis de Cr(VI) en las muestras de agua procedentes de los pozos ubicados en la zona con mayor concentración del contaminante, no indicaban una fuente

puntual localizada, y a la necesidad de tener una mejor definición de la distribución del contaminante en el acuífero, se consideró necesario contar con piezómetros a profundidades conocidas de los cuales pudieran obtenerse muestras de agua. Estos piezómetros perforados de manera adecuada, permitirían también tener muestras del material sólido del acuífero, que llegaran a la zona saturada en diferentes puntos cercanos a los posibles focos contaminantes. En dichas muestras sería posible también estudiar el comportamiento del cromo y otras especies y parámetros significativos en el proceso de transporte del mismo. Las perforaciones se localizaron en los alrededores de Química Central y se efectuaron con nucleado continuo hasta una profundidad de 30m evitando el uso de fluidos de perforación que pudieran contaminar a los núcleos. Debido a lo oneroso de las perforaciones con las características requeridas, únicamente se realizaron cinco. Su ubicación se diseñó en función de las posibles fuentes contaminantes (residuos sólidos a cielo abierto en los patios de la empresa, cementerio de productos de cromo, Presa San Germán), de la distribución de concentraciones de cromo en los pozos más contaminados (La Cartonera, El Potrerito) y de las posibles direcciones de flujo del agua que no estaban bien definidas (Figura IV.8).

Se efectuaron análisis químicos de los núcleos con el fin de conocer las concentraciones de Cr(VI), Cr<sub>total</sub>, Fe y Mn respecto a la profundidad. Las muestras procedentes de varias profundidades en cada pozo (alrededor de 28 muestras por pozo) se tamizaron por malla No.12 y se cuartearon para proceder a su análisis químico.

Para la determinación de Cr(VI) se pesaron 2.5g, se les añadieron 25ml de agua y se mantuvieron en agitación por 2 horas y media, en seguida se filtraron por papel filtro Whatman 44 y aquellas que seguían presentando turbidez, por filtro Millipore de 45 $\mu$ m. Las soluciones obtenidas se analizaron por el procedimiento colorimétrico con difenil-carbazida.

La cuantificación de Cr, Fe y Mn totales en la matriz sólida se realizó por espectrofotometría de absorción atómica. Un gramo de cada muestra previamente tamizada y cuarteada se disolvió en una solución conteniendo 2/3 de HNO<sub>3</sub> y 1/3 de HCl en caliente, se



filtró y aforó a 100ml con agua destilada. Para la determinación de cromo se tomó una alícuota de 10 ml a la que se le añadió 2% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para evitar interferencias.

El Fe y Mn intercambiables se extrajeron con la solución de EDTA 0.1M con pH=5, con las mismas proporciones material-solución e igual tiempo de agitación que para el cromo.

Se realizó un experimento en columna similar al efectuado previamente para la muestra procedente de un lado del cementerio, con material proveniente del piezómetro IV que no presentó concentraciones apreciables de Cr(VI). Se utilizaron las porciones correspondientes a una profundidad de 3 a 3.6m y de 10.8 a 11.4m, que presentaron materiales de diferente tipo, con objeto de observar el comportamiento del cromo respecto a los mismos. En el material más somero (3-3.6m) la granulometría correspondió a limo, y en el más profundo (10.8-11.4 m) a arena fina.

Se tomaron muestras de agua para análisis de Cr(VI) en los pozos perforados (piezómetros) a 3 diferentes profundidades cada 15 días a partir del 31 de enero de 1991 (el 15 de enero se tomó una muestra por pozo) y se midió también la profundidad al nivel estático en cada pozo. Se utilizó una botella tipo Kelmerer que permite conocer la profundidad de toma de la muestra.

Se efectuó una prueba dinámica en campo que consistió en la toma de muestras de agua del piezómetro V a diferentes tiempos de bombeo, las que posteriormente se analizaron para Cr(VI).

Con objeto de efectuar una cuantificación independiente del contenido de cromo en los residuos generados por la empresa que son depositados a cielo abierto, se tomaron muestras del material de desecho producido en las diferentes etapas de producción del cromato. "Alúmina sin lavar" y "alúmina relavada" provenientes del proceso de filtración de impurezas de la solución de cromato de sodio que se produce en la lixiviación; residuo del 1er. paso y residuo del 2o. paso, que son residuos de mineral de cromo que se generan en el proceso de lixiviación. En ellas se determinó Cr(VI) y  $\text{Cr}_{\text{total}}$ .

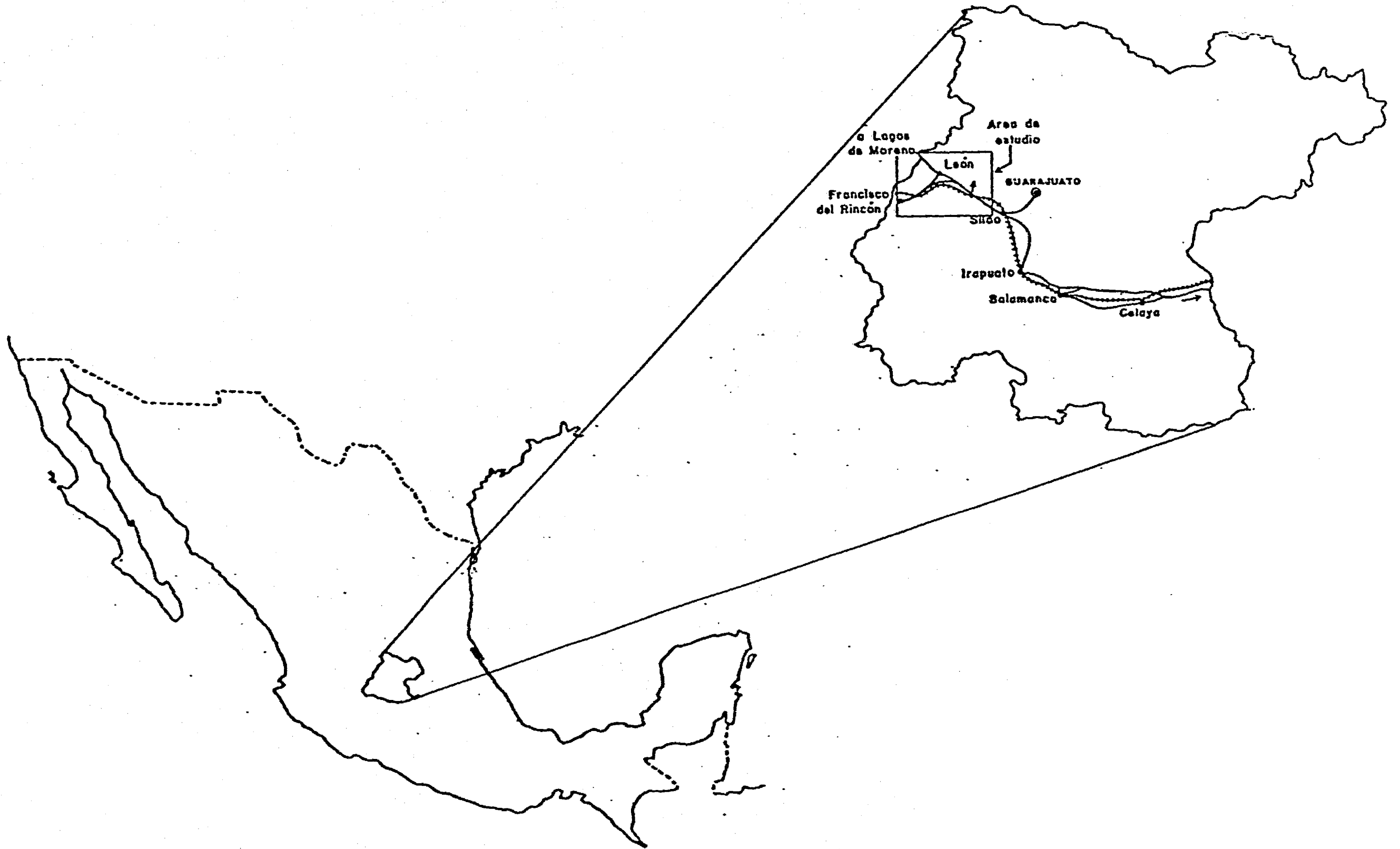
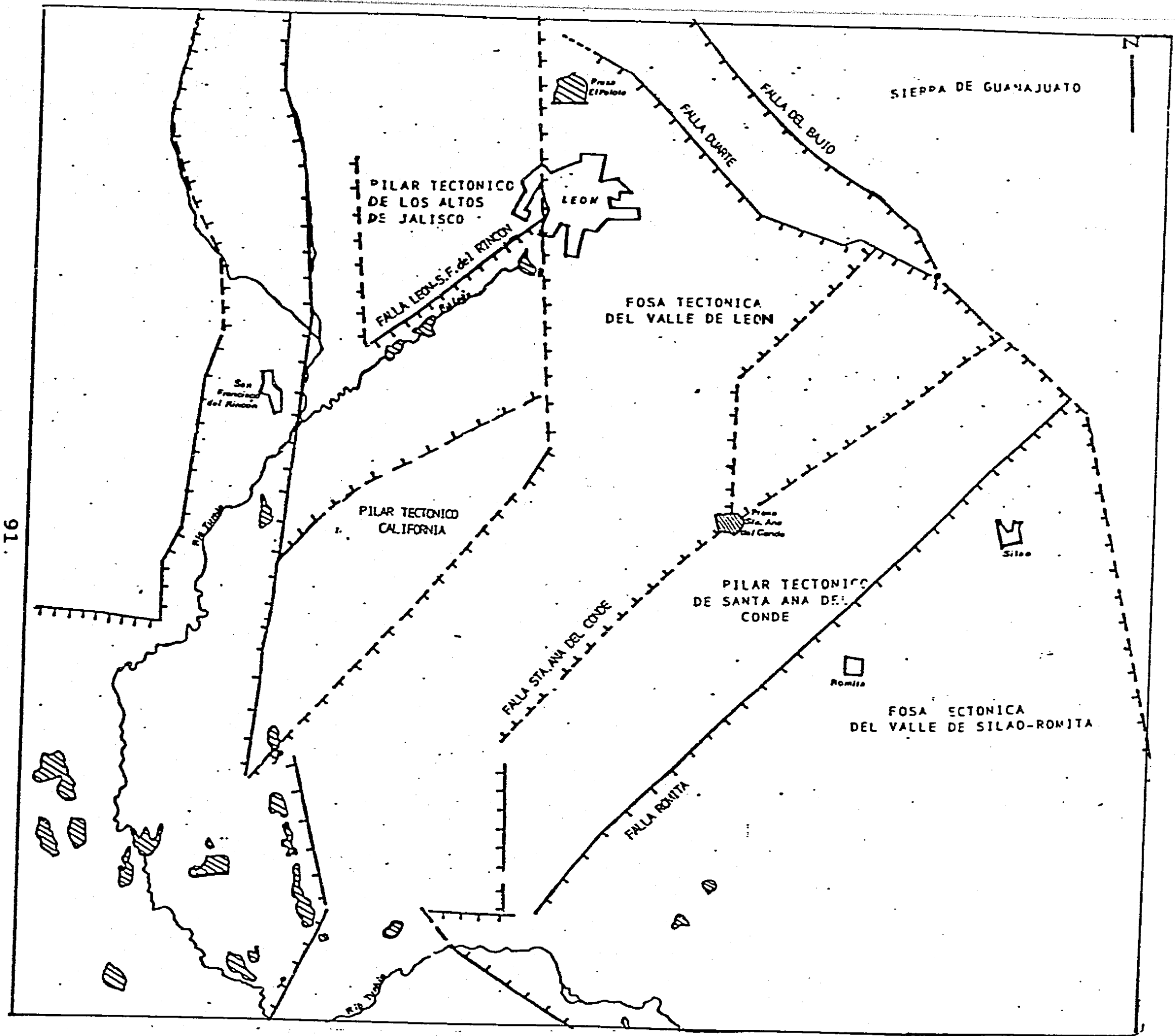


Figura IV.1 Ubicación de la Zona de Estudio.



91.

Figura IV.2 Esquema Geológico Estructural del Valle de León (Hernández, 1991; Rodríguez et al., 1991).

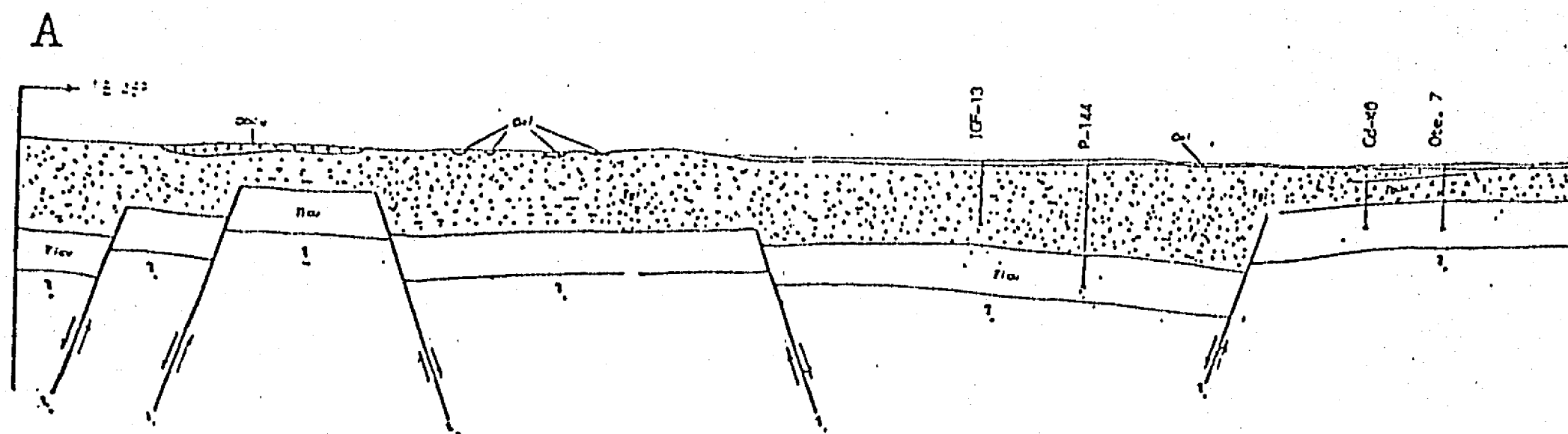
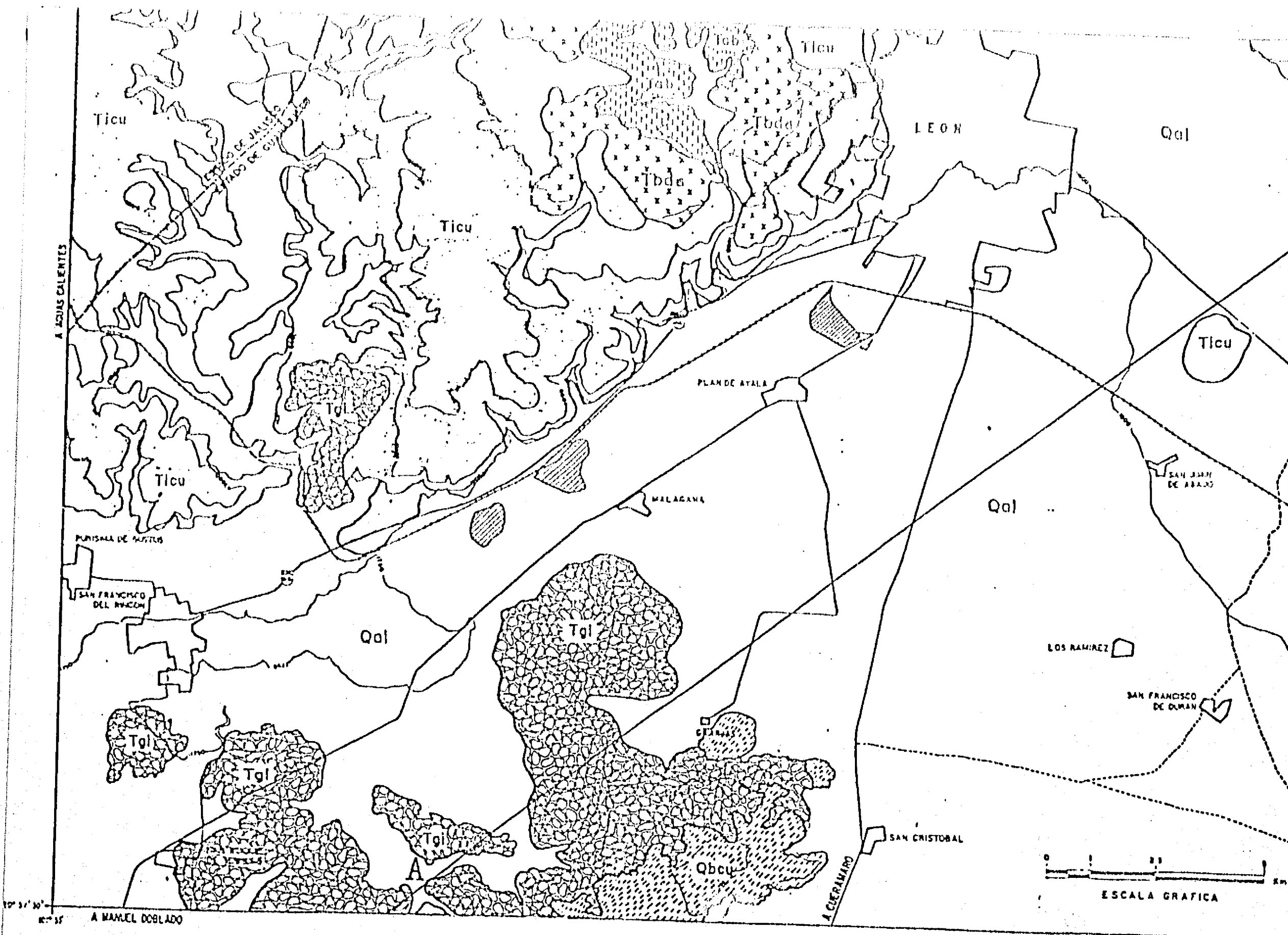
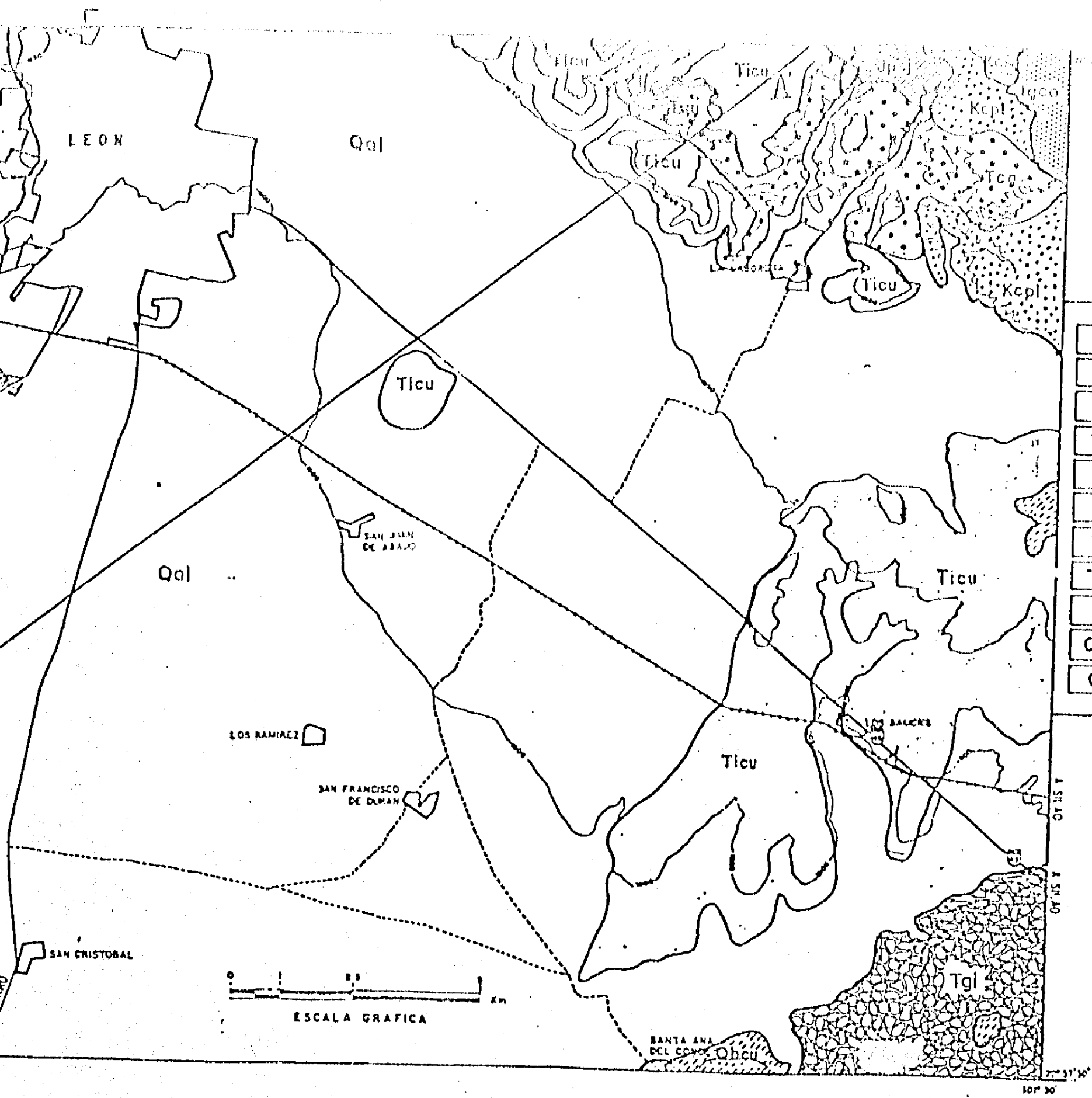
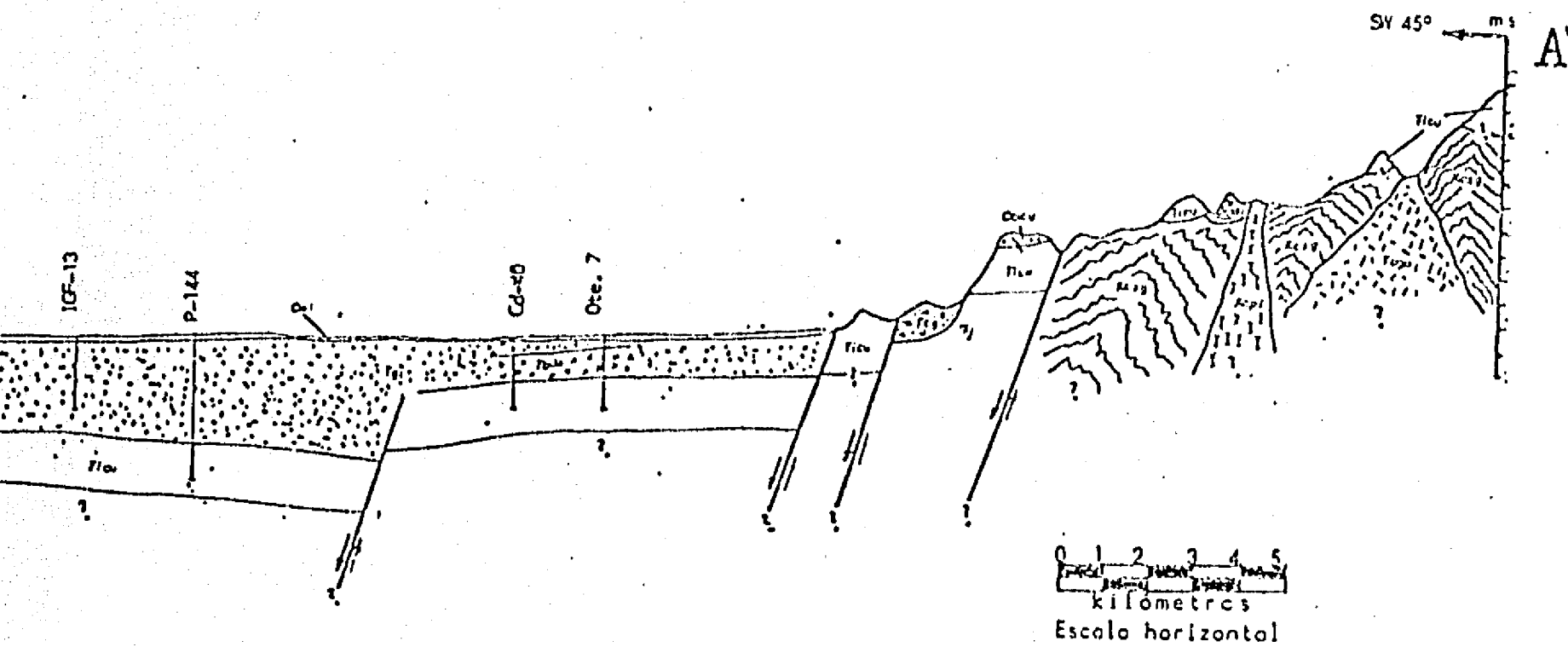


Figura IV.3 Geología del Valle de León. Se muestra la Sección Geológica A-A' (Hernández, 1991; Rodríguez et al., 1991).



Jpsj	Piroxenita San Juan de Olatos
Kcsg	Complejo Vulcanosedimentario Sierra
Kcpl	Suite Plutónica La Luz
Tgco	Granito Comanja
Tcg	Conglomerado Guanajuato
Tab	Andesita Bernalejo
Ticu	Ignimbrita Cuatralba
Tbda	Basalto Dos Aguas
Tgi	Terciario Granular Indiferenciado
Qbcu	Basalto El Cubilete
Qal	Sedimentos Cuaternarios. Aluvión



León. Se muestra la Sección Rodríguez et al., 1991).

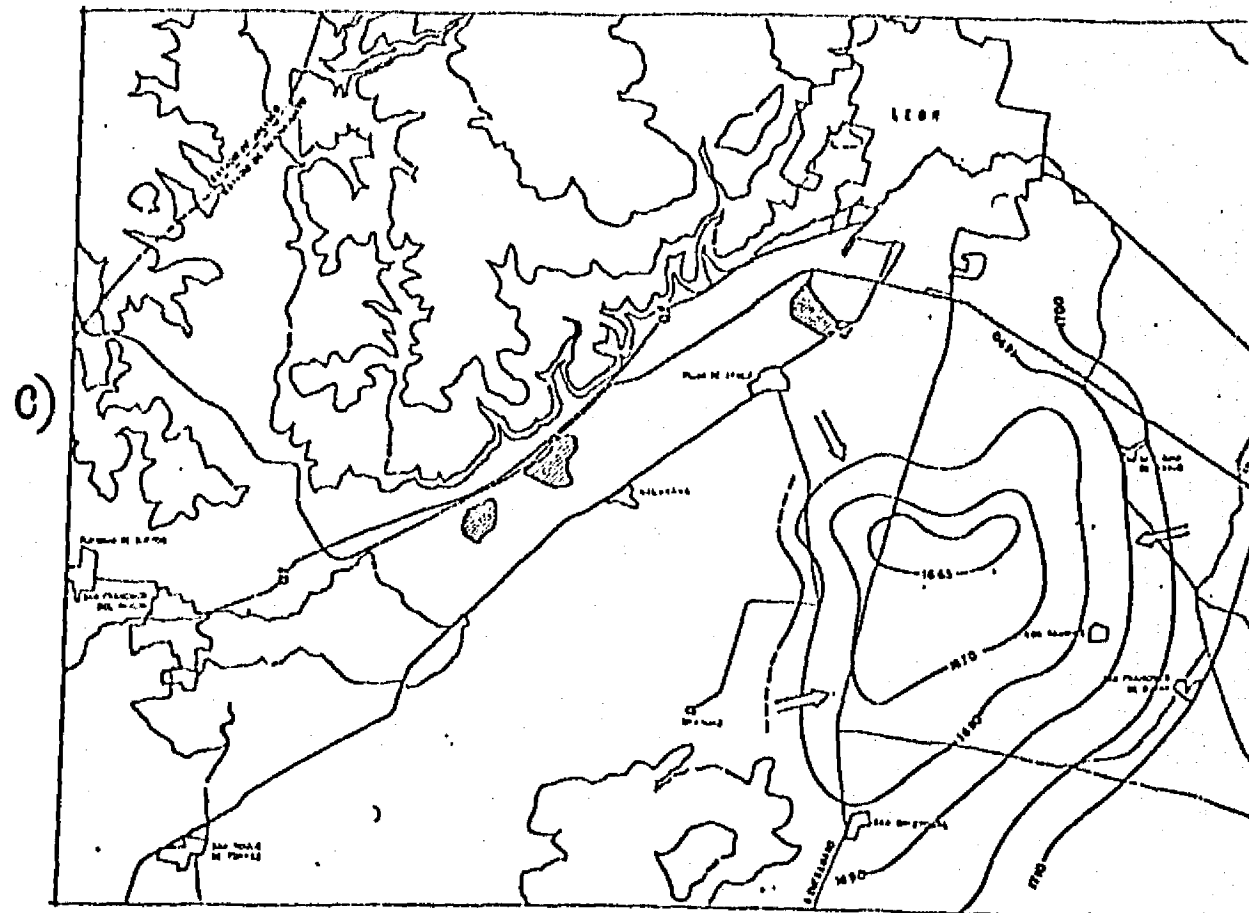
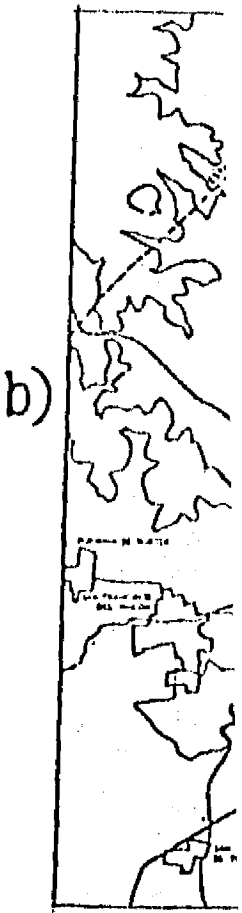
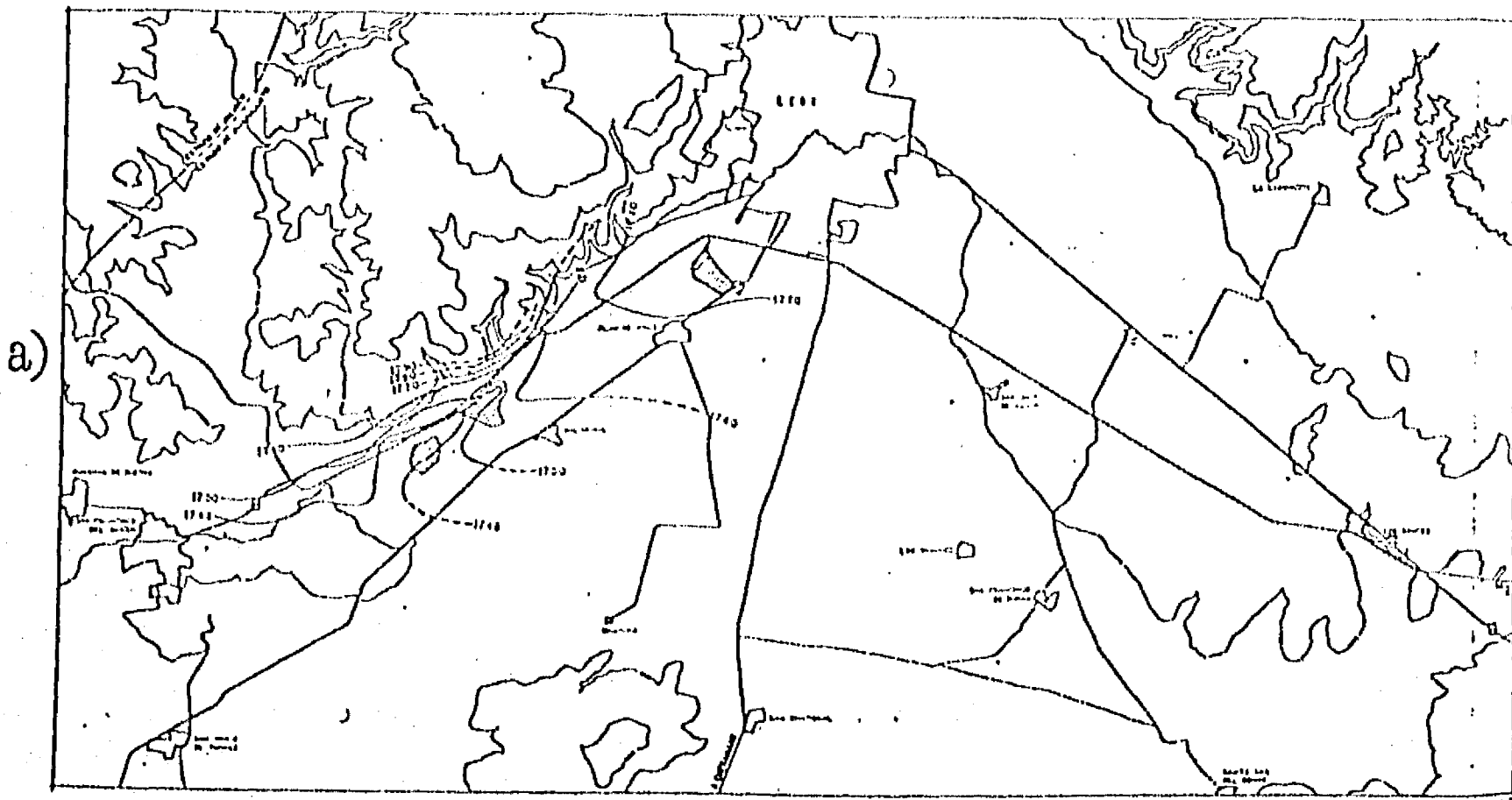


Figura IV.4 Configuraciones Piezométricas y Direcc para los Pozos del Valle de León (Septiembre de con profundidad < 35m, b) Pozos con profundidades c) Pozos con profundidad > 150m (Rodríguez et al.

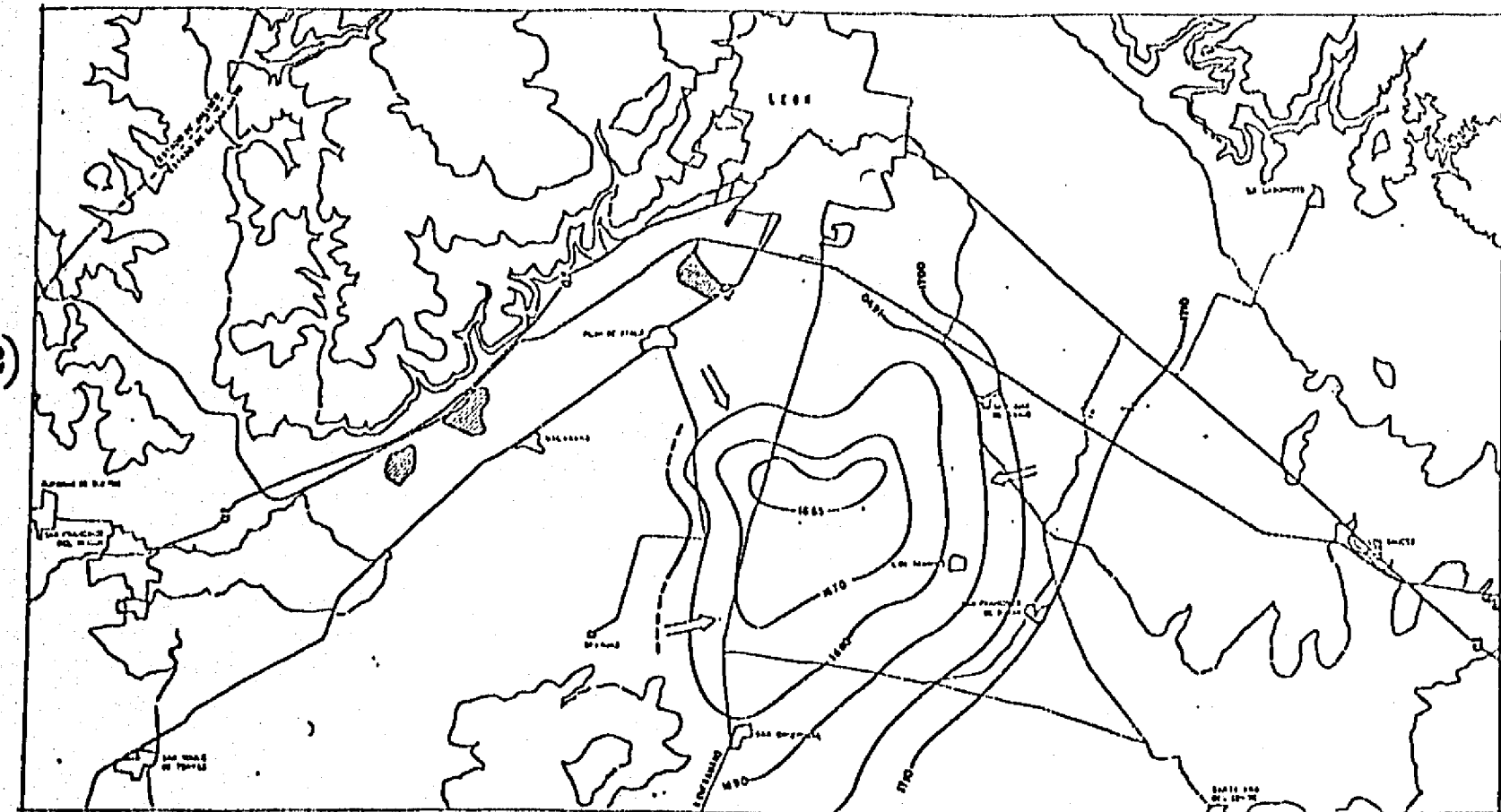
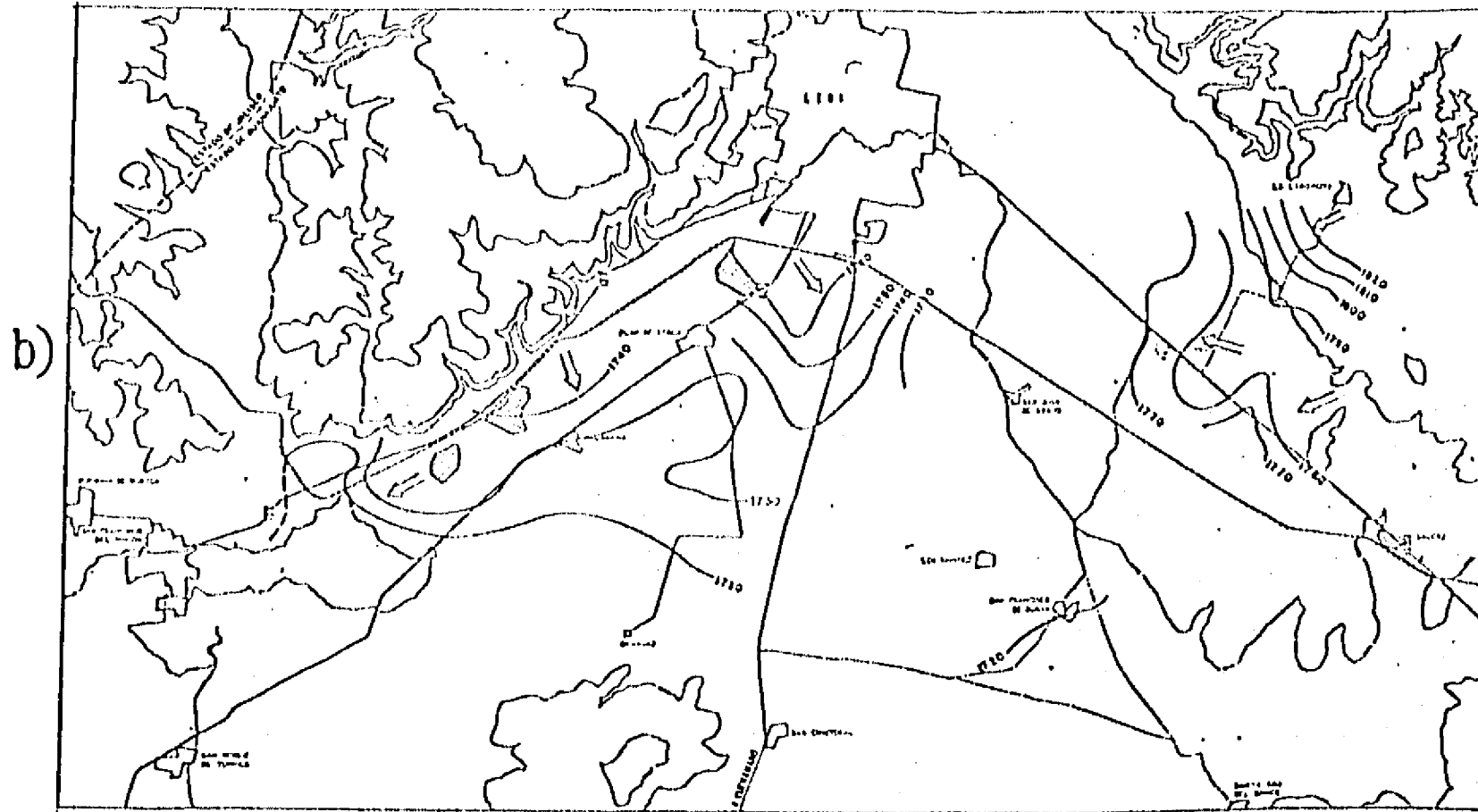
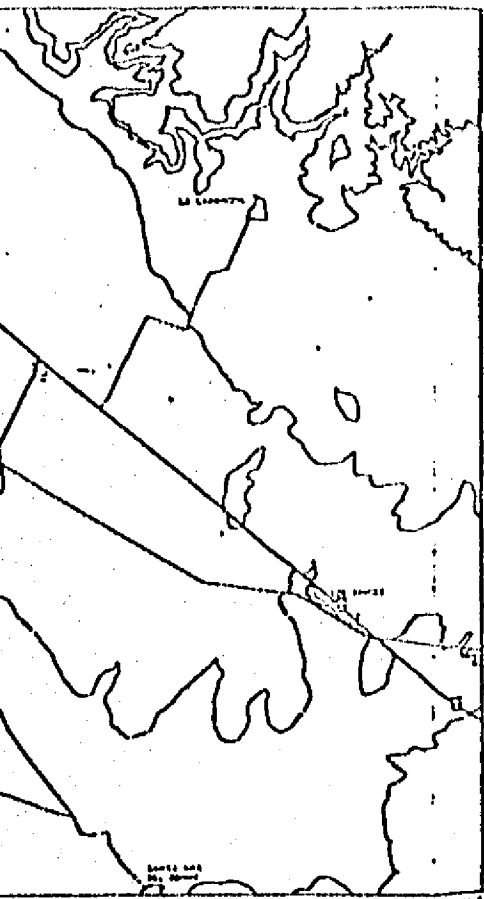


Figura IV.4 Configuraciones Piezométricas y Direcciones de Flujo en los Pozos del Valle de León (Septiembre de 1969). a) Pozos con profundidad < 35m, b) Pozos con profundidades entre 35 y 100m, c) Pozos con profundidad > 150m (Rodríguez et al., 1991).

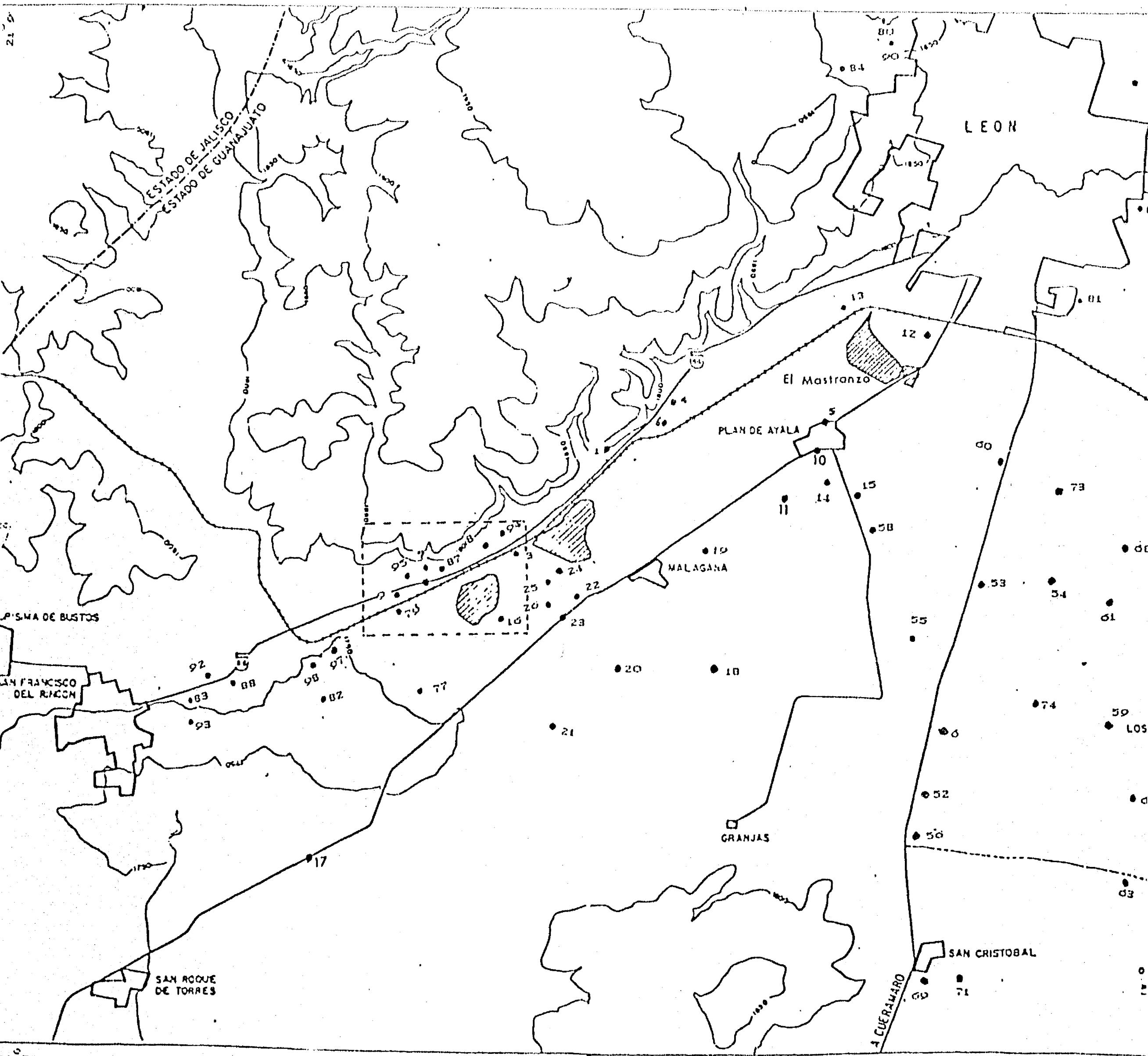
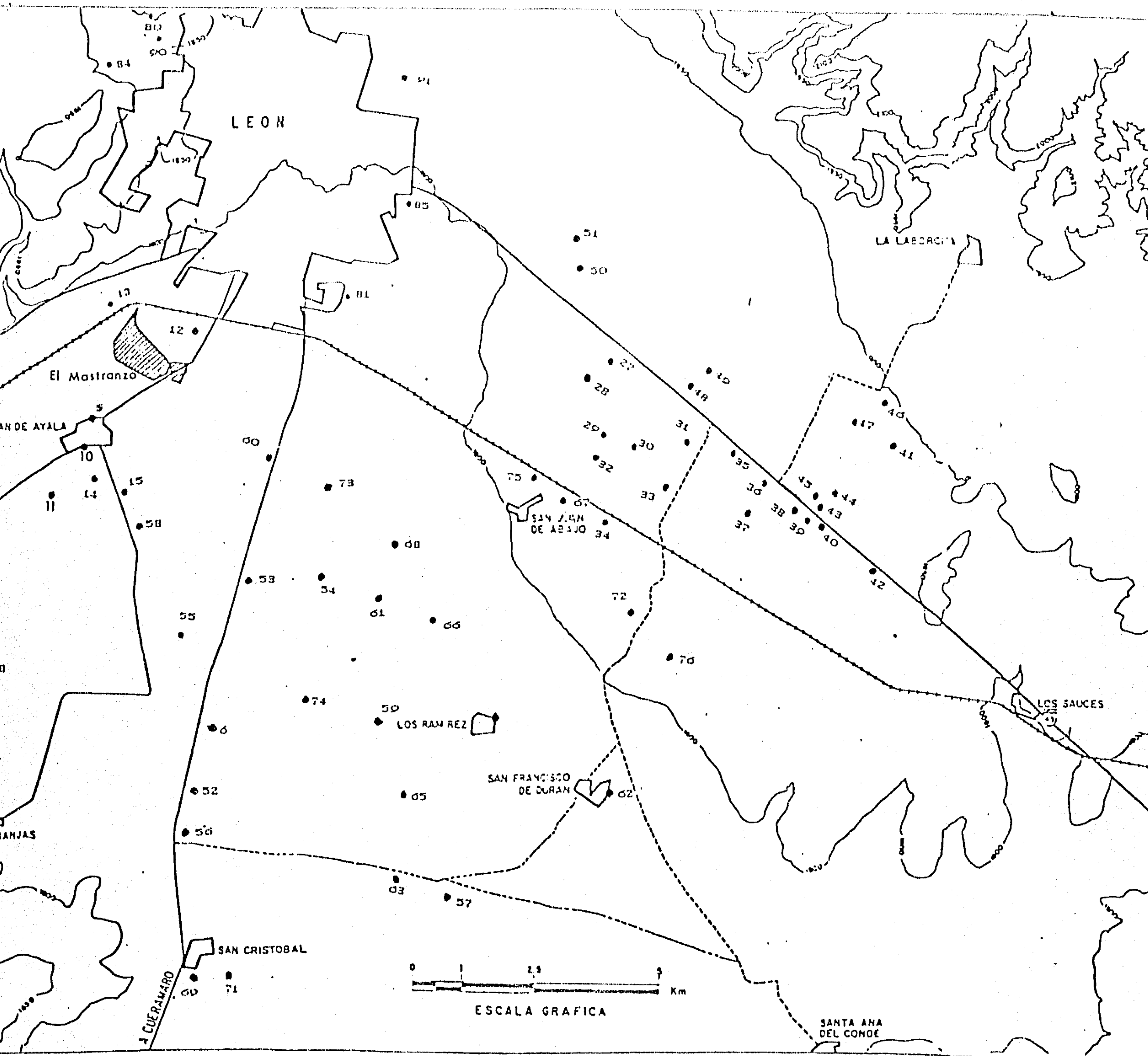


Figura IV.5 Ubicación de los Pozos Seleccionados  
 El área marcada con el rectángulo se presenta con  
 la Figura IV.8.





Ubicación de los Pozos Seleccionados para el Muestreo. La zona del rectángulo se presenta con mayor detalle en la Fig. 8.

# Absorbancia vs Concentracion de Cr(VI)

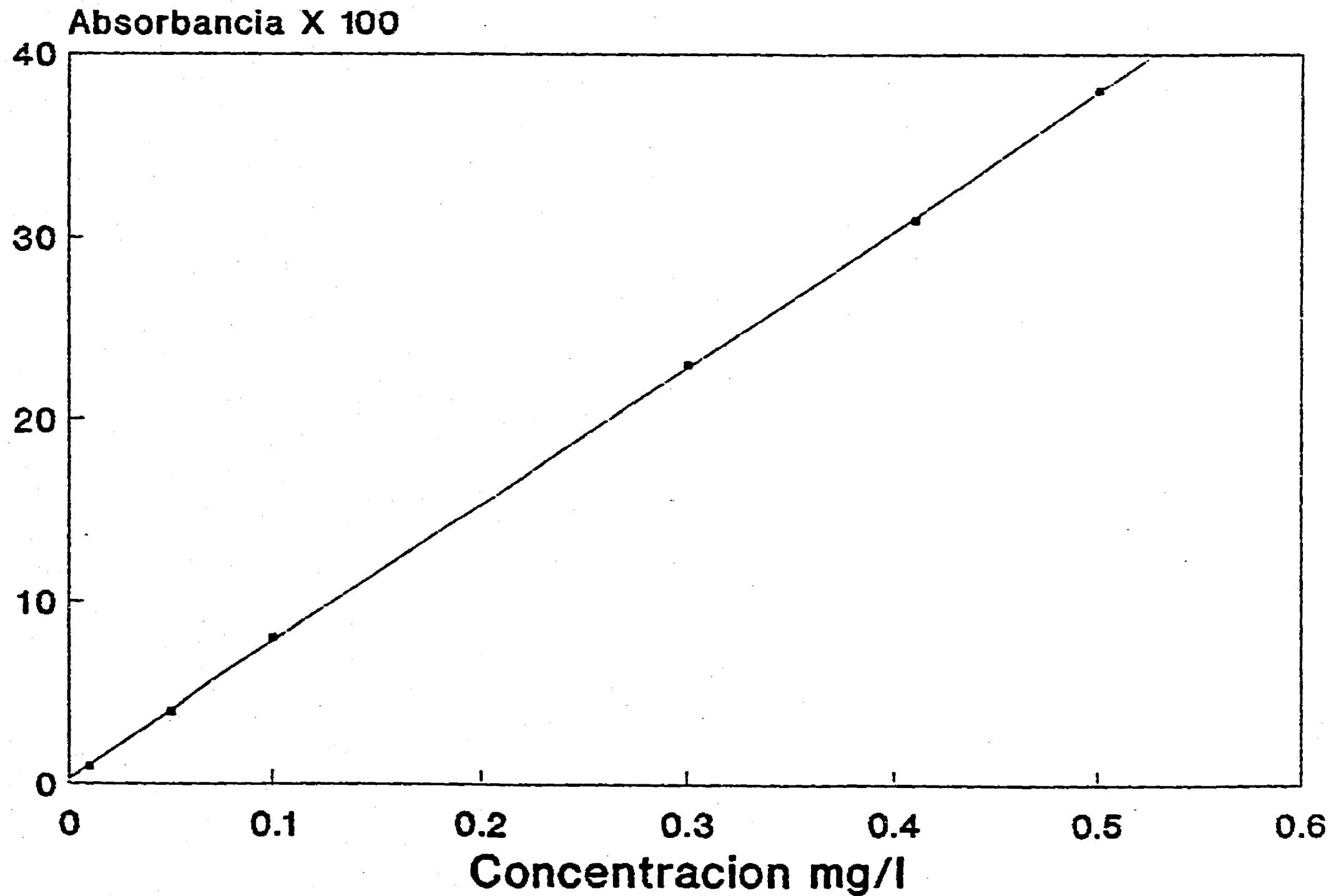


Figura IV.6 Curva de Calibración por Colorimetría. Absorbancia vs Concentración de Cr(VI). Método de la Difeníl-carbazida.

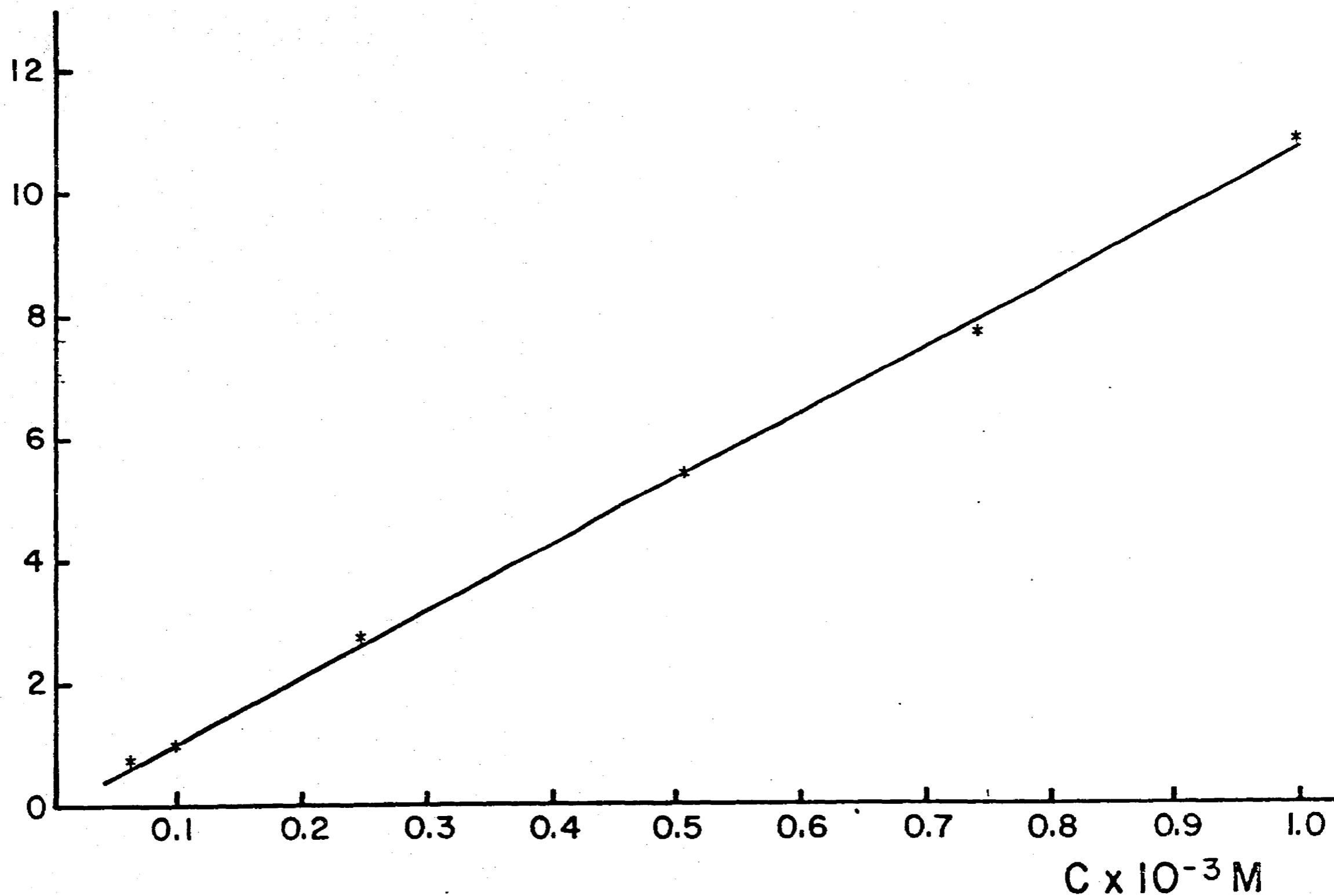
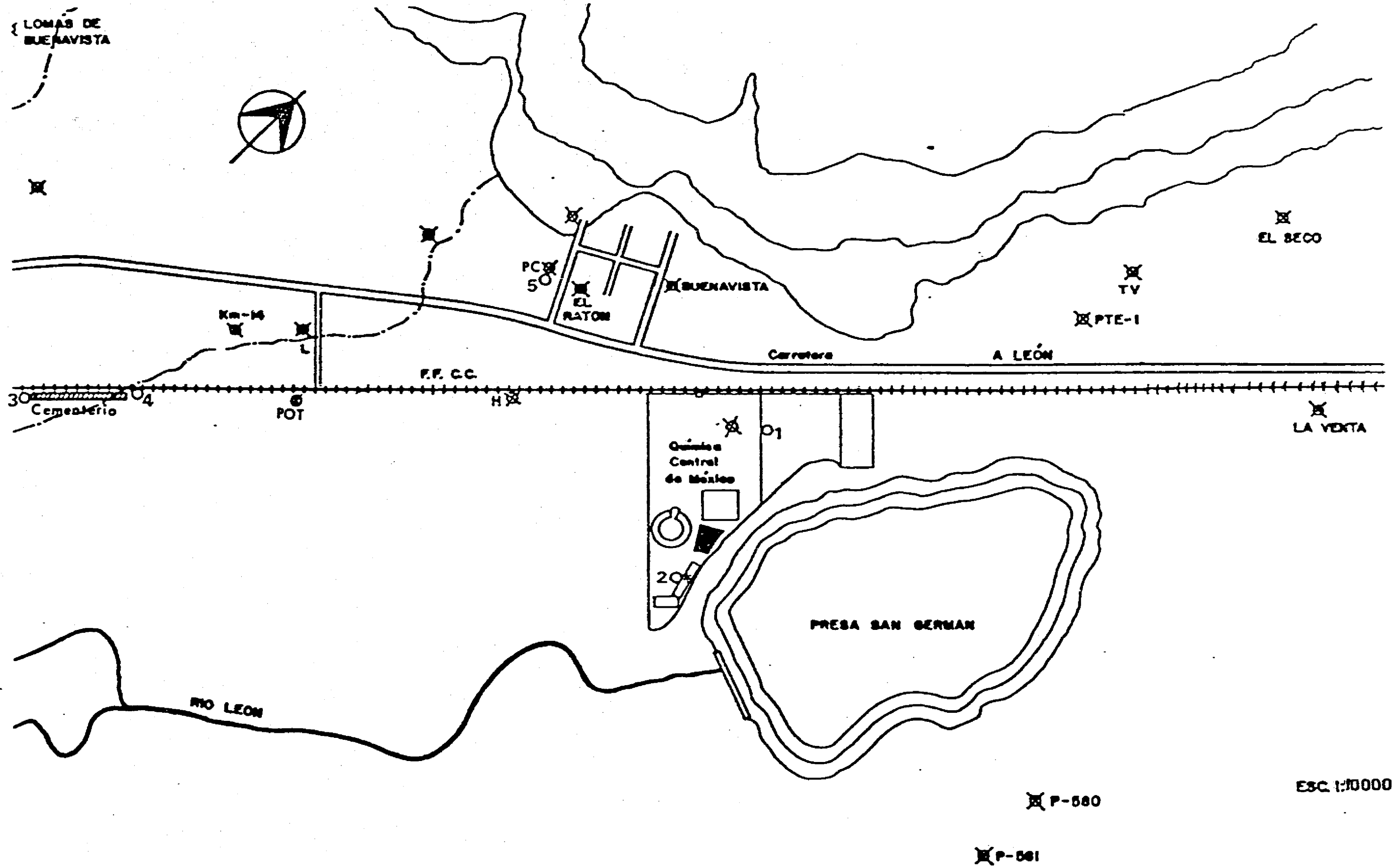
$i_p (\mu A)$ 

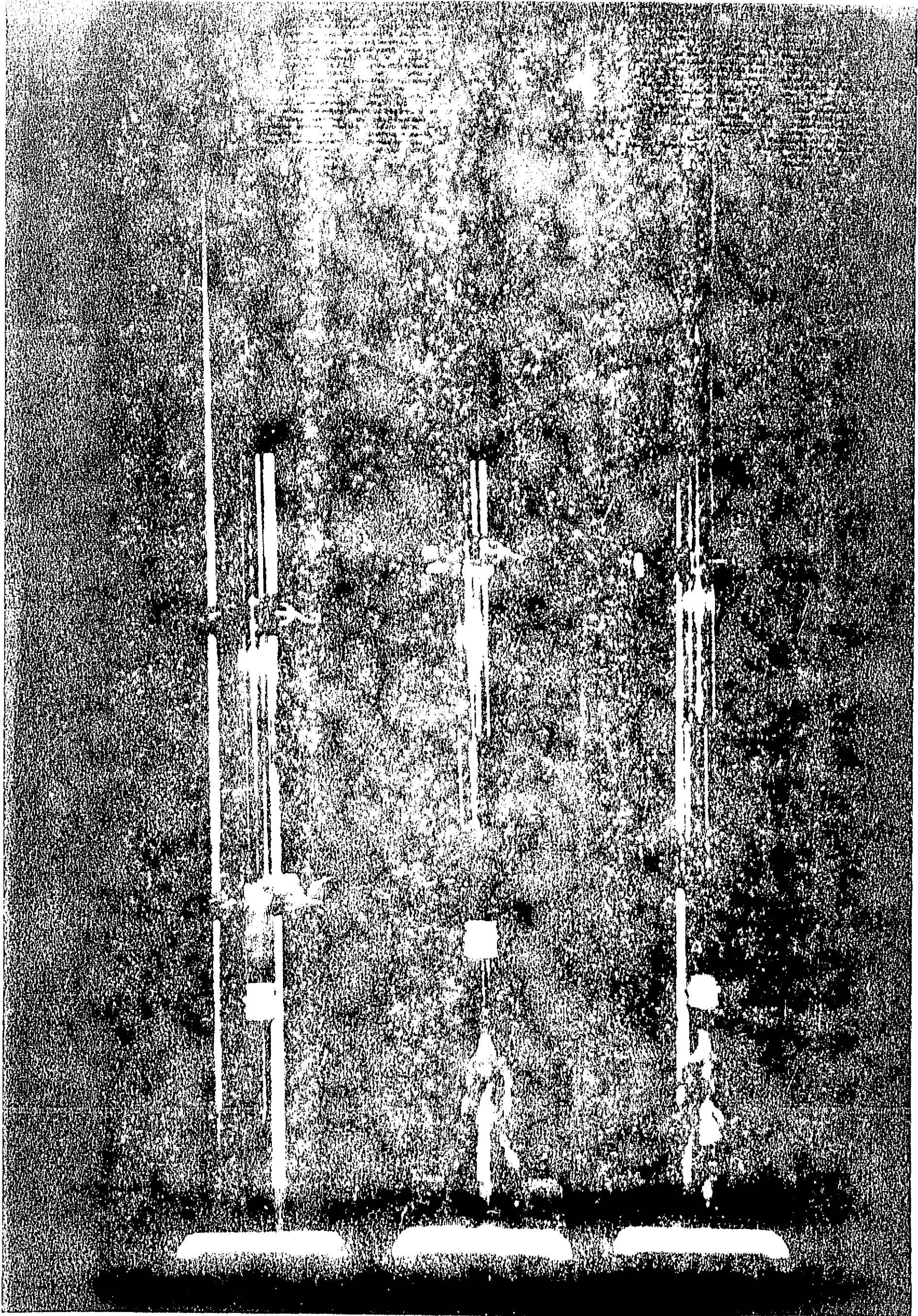
Figura IV.7 Curva de Calibración por Polarografía. Relación Intensidad Límite vs Concentración para Cr(VI) en NaOH 0.1M. Potencial Inicial = 0.649V, potencial Final = -1.6V, Velocidad del Papel 2cm/min, Velocidad de Barrido 0.2V/min. Sensibilidad 15 $\mu$ A.



- \* Alúmina
- X Pozo
- O Piezómetro

Figura IV.8 Localización de los Piezómetros. Se muestra también la ubicación de los pozos: Km-14, Laminadora (CL), Hulera (H), Potrerito (POT), La Cartonera (PC) y Buenavista.

Figura 10.5. Bantam del Experimento en Columna.



## CAPITULO V RESULTADOS Y DISCUSION

Los experimentos y los resultados analíticos obtenidos tuvieron como objetivo comprobar las siguientes hipótesis: a) Las características físico-químicas del agua pueden asociarse con el tipo de material acuífero sólido, con las posibles fuentes contaminantes y con la forma química en que se encuentre el cromo; b) Las concentraciones y variaciones de especies químicas como Fe, Mn, Cr<sub>total</sub> y Cr(VI) en el material sólido del acuífero pueden ser indicativos de procesos de adsorción, óxido-reducción precipitación e intercambio iónico que influyen en el movimiento del contaminante; c) Los experimentos en columna permiten estudiar los posibles mecanismos de transporte y comprobar las características determinadas a partir del análisis de los núcleos de material sólido del acuífero d) La granulometría del material sólido puede influir de manera significativa en el transporte del cromo.

### V.1 HIDROGEOQUIMICA GENERAL

Se hicieron mapas con los resultados obtenidos para aquellos parámetros físico-químicos que pudieran esclarecer el problema de contaminación por cromo.

Los resultados de los análisis físico-químicos se presentan en las Tablas V.1, V.2, V.3, y V.4, para los diferentes muestreos realizados.

Con objeto de tener un panorama general de la hidrogeoquímica del valle, las concentraciones de los iones principales se graficaron en diagramas de Piper, utilizados para la visualización gráfica de diferentes tipos de aguas. Cada diagrama incluye pozos localizados en diferentes zonas del valle: sur cerca de León y de la laguna de oxidación El Mastranzo (Figura V.1), este de la ciudad rumbo a Silao (Figura V.2), sur del valle a partir de Los Ramirez (Figura V.3), y suroeste de León hacia San Francisco del

Rincón (Figura V.4). Dichos diagramas permiten obtener la clasificación de las aguas analizadas y determinar sus posibles similitudes y diferencias en relación a este aspecto, aunque no proporcionan información en relación a procesos hidrogeoquímicos.

De acuerdo a estos diagramas, en la zona 1 las aguas son de tipo calcica y mixta respecto a cationes y principalmente cloruradas y bicarbonatadas respecto a aniones. Cabe señalar que el predominio de bicarbonatos y de cloruros en algunos pozos muy probablemente se deba a la infiltración de aguas negras al acuífero, ya que en esta zona cercana a la laguna de oxidación se efectúa el riego con las mismas.

En las zonas 2 y 3 las aguas son de tipo mixto bicarbonatadas; y en la zona 4 las aguas son fundamentalmente de tipo calcico y mixto respecto a cationes y bicarbonatadas mixtas y cloruradas respecto a aniones, los pozos con un mayor contenido de cloruros se ubican en la zona de riego con aguas negras procedentes de la presa San Germán.

La composición de iones principales para todos los pozos se graficó en Diagramas de Durov. Este tipo de diagrama permite diferenciar de mejor manera que el de Piper los tipos de aguas y además proporciona información sobre algunos procesos hidrogeoquímicos.

De acuerdo a este diagrama las aguas del este de la ciudad de León hacia Silao (Figura V.5) en su mayoría son de tipo  $\text{HCO}_3^-$  dominante en aniones y  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  en cationes, que indican aguas asociadas con dolomitas. Los pozos que corresponden a las muestras L-30, 32, 33, 34 y 85 son de igual tipo en aniones, pero  $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$  en cationes, que indican probablemente intercambio iónico parcial. Es de señalarse que las tres primeras mostraron presencia de Cromo en concentraciones superiores al resto de los pozos cercanos. En relación a los pozos que indican una interacción con dolomitas, este resultado posiblemente se deba a los altos contenidos de magnesio y calcio que pueden provenir de la interacción del agua con diferentes minerales capaces de aportar estos elementos presentes en el acuífero, tales como piroxenos, anfíboles, feldespatos y calizas.

Las aguas de los pozos ubicados al Sur cerca de León (Figura

V.6) muestran características muy diversas. En los pozos 18, 58 y 60 son bicarbonatadas y dominantes en calcio, indicando aguas que han estado en contacto con calcitas, areniscas y otros materiales acuíferos comunes. Las aguas de los pozos 54, 58, 60, 61, 66, 68, 73 ubicadas en una misma área, son  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  correspondientes a aguas asociadas con dolomitas. Los pozos 53 y 55 situados al Sur y Sureste de los anteriores son también bicarbonatadas pero poseen como cationes dominantes al sodio y al calcio lo que corresponde a un intercambio iónico parcial. Los pozos 6, 11, 12, 14, 15 y 19 son  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$  dominantes, según la clasificación de Durov son aguas muy poco frecuentes producidas ya sea por aporte del cemento del pozo o bien por intercambio iónico inverso de aguas  $\text{Na}^+$ - $\text{Cl}^-$ ; por su ubicación cerca de la laguna de oxidación y en la zona de riego con aguas negras, puede inferirse que en este caso se produjo con mayor probabilidad el último proceso. Este mismo proceso puede asociarse a las características químicas del agua correspondiente a los pozos con clave 4, 10 y 13 que poseen como anión dominante al cloruro y ningún catión como dominante y se encuentran situadas en la misma área que las anteriores. El pozo 1 situado al pie de monte posee aguas con características químicas asociadas al intercambio iónico. El pozo 5 no presenta ningún catión o anión dominante y es propio de aguas de mezcla. Las aguas del Sur del valle a partir de Los Ramírez (Figura V.7) corresponden a aguas asociadas con dolomitas o que han sufrido intercambio iónico parcial. De acuerdo a los resultados de índices de saturación obtenidos con el programa EWATSPEQ (*op. cit.*) se les puede asociar la interacción con dolomitas, ya que muestran valores positivos para este mineral.

En el Suroeste de León hacia San Francisco del Rincón (Figura V.8) se presentan también diversos tipos de aguas. Las muestras 2, 7, 8, 9, 21, 77, 79, 83, 86, 95, 97, 98 son dominantes en bicarbonato y en sodio y calcio que corresponde a aguas en las cuales el intercambio iónico parcial puede ser importante. Los pozos 87, 88, 93 y 94 situados al pie de monte (87 y 94), y cerca de San Francisco del Rincón (88 y 93) poseen aguas cuyas características químicas corresponden a intercambio iónico. Las muestras 22, 23, 24 y 26 son aguas de tipo mixto en aniones y



dominantes en  $\text{Ca}^{2+}$ , en la clasificación de Durov corresponden a aguas de tipo mixto o producto de disolución simple, el agua del pozo 20 se clasifica como bicarbonatada y dominante en calcio. Los pozos 16, 25 y 77 son aguas cuyo anión y catión dominantes son el cloruro y el calcio que pueden resultar del intercambio iónico inverso de aguas cloruradas sódicas, lo que es consistente con el área de su ubicación, ya que en la misma se riega con aguas negras de la presa San Germán, la cual es clorurada sódica (100). El agua residual de Química Central (99) que descarga a dicha presa es dominante en cloruro y no tiene ningún catión como dominante pero se puede asociar según Durov también a intercambio iónico inverso de aguas cloruradas sódicas; aunque este proceso no es posible aplicarlo para esta agua (ya que no es resultado de un proceso natural), el hecho de que se clasifique hidrogeoquímicamente de forma similar a las anteriores puede indicar su interacción a través del riego con los pozos señalados previamente. En este diagrama se incluyeron también las muestras 90 y 80 correspondientes a la presa El Palote y al pozo PC-20 situados al norte de León, cuyas aguas se clasifican como bicarbonatadas y dominantes en calcio características de aguas de recarga.

A partir de los resultados analíticos se obtuvieron los índices de saturación para diversos minerales en todos los pozos del valle. Los valores obtenidos indican la posibilidad o no de su precipitación debido a la composición del agua subterránea. El cálculo se efectuó para los siguientes minerales: anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ), brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4$ ), halita ( $\text{NaCl}$ ), magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), tenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Los índices se calcularon utilizando el programa de modelación hidroquímica EWATSPEQ (*op. cit.*) que considera la composición del agua para el cálculo de fuerza iónica, y obtiene los coeficientes de actividad con la fórmula de Debye-Hückel. Este programa se consideró adecuado a las características de las aguas del valle, ya que su concentración iónica es baja. Los valores obtenidos fueron negativos para la mayoría de los minerales, lo que indica que se trata de aguas no saturadas respecto a los mismos. Sin embargo, para las zonas este, sureste y sur de León se obtuvieron

Indices positivos para calcita, magnesita y dolomita en muchos de los pozos, y en todo el valle el índice de goetita tuvo un valor positivo alto (Figura V.9).

## V.2 CONCENTRACION DE CONTAMINANTES

### V.2.1 Cromo

En la Figura V.10 se presentan los datos de concentraciones de Cr(VI) para todos los pozos muestreados. Como se observa de la figura anterior se distinguieron dos zonas con presencia de cromo en diferentes lugares del valle. La primera, donde la concentración es mayor, al suroeste de la ciudad de León, por la carretera León-San Fco. del Rincón, aproximadamente del km 13.5 al 14.5. La segunda, con mucha menor concentración pero con niveles detectables de cromo, al este y al sur de León. Es necesario señalar que el cromo se encuentra por encima de la cantidad mínima detectable (0.005mg/l de Cr(VI)) en alrededor del 90% de los pozos del valle.

La zona de contaminación ubicada al suroeste de la ciudad, se concentra alrededor de la empresa productora de cromatos "Química Central", el valor máximo de Cr(VI) encontrado fue de alrededor de 10.75mg/l (en agosto 1990) en el pozo denominado "La Cartonera", que se localiza en una fábrica de cartón, cabe señalar que el agua procedente del mismo se utiliza en el proceso de producción de esta pequeña fábrica y se da de beber a los puercos que se crían en el mismo predio. El siguiente pozo con altas concentraciones de cromo, tuvo un valor de 3.1mg/l (en marzo 1990), éste se ubica en una laminadora y es agua también de uso industrial. En el predio denominado El Potrerito, localizado entre Química Central y un cementerio de productos de cromo acerca del cual se abundará posteriormente, se analizó el agua procedente de una noria encontrándose una concentración de 0.76mg/l de Cr(VI) (febrero 1989), esta agua ya no es utilizada por los habitantes del predio debido a que conocen su toxicidad. Otro aprovechamiento con presencia de Cr(VI) se encuentra en el predio localizado a la altura del Km 14 de la carretera León-San Fco. del Rincón, la

concentración en este caso alcanza 0.84mq/l (agosto 1990) y el agua hasta hace unos meses era de uso doméstico para los habitantes de ese lugar y de los alrededores. En este grupo de pozos con alta concentración de cromo se encuentra el que abastecía de agua potable al poblado de Buenavista hasta julio de 1990, en el cual la cantidad de dicho elemento es de 0.51mq/l (marzo 1990). Todos estos aprovechamientos sobrepasan en al menos un orden de magnitud la norma establecida para agua potable (0.05mq/l). Existe otro pozo ubicado al Este de Química Central cuyas concentraciones llegaron hasta 280mq/l (dato proporcionado por Química Central) en 1978, pero que actualmente presenta concentraciones de 50mq/l, y es utilizado por dicha empresa para su proceso. Varios de estos pozos han sido muestreados en varias ocasiones, mostrando algunos, variaciones importantes en la concentración respecto al tiempo. Las concentraciones obtenidas en las diferentes fechas se presentan en la Tabla V.5.

**TABLA V.5**  
Concentraciones de Cr(VI) en mq/l

	Junio 88	Febrero 89	Marzo 90	Agosto 90
LAMINADORA	2.3	3.0	3.1	1.3
CARTONERA	9.4	9.8	9.5	10.75
Km 14	0.26	0.45	0.74	0.84
BUENAVISTA	---	0.23	0.51	----

Aunque todos los pozos se ubican en un radio de 500m aproximadamente, muestran diferencias en cuanto a su comportamiento con el tiempo. Estas diferencias pueden atribuirse a la litología local, diseño del pozo, régimen de extracción del pozo en cuestión y de los aledaños, y localización respecto a la fuente principal de contaminación. Esto puede apreciarse por ejemplo en el pozo de la Hulera situado muy cerca de la empresa Química Central, el cual alcanzó la máxima concentración de cromo (280mq/l) cuando no operaba y que actualmente ha disminuído su concentración debido a su funcionamiento intensivo.

Se efectuaron también análisis de muestras de los desagues de Química Central, de una tenería ubicada frente a esta empresa, de la Presa San Germán localizada detrás de la misma, y de uno de los canales que drenan de la presa y son utilizados para el riego. Se detectó presencia de Cromo total para todas las muestras, el desague de la tenería presentó la concentración más elevada 73.2mq/l para la muestra tomada en febrero de 1989, cabe hacer notar que esta cantidad puede presentar variaciones muy grandes dependiendo de la etapa del proceso que se esté drenando en el momento del muestreo.

La acomplejación del Cr(III) hace posible su presencia en solución a valores de pH en los que se produciría la precipitación en ausencia de liqantes. Los efluentes de curtidurías que contienen compuestos orgánicos susceptibles de acomplejar al cromo, constituyen un ejemplo de este fenómeno. Así, en el análisis del agua residual proveniente de la curtiduría, no se detectó Cr(VI). Sin embarco, la concentración de cromo total fue de 72.8 mq/l, que por diferencia puede atribuirse a Cr(III) disuelto en el agua. Dado que el pH de la misma fue de 6.18, la cantidad disuelta de Cr(III) no podría alcanzar la concentración determinada, si el cromo no se encontrara en forma acomplejada, pues con base en el valor del producto de solubilidad se tendría una cantidad máxima en solución de .015mq/l. Esta misma consideración puede aplicarse al agua de la presa San Germán y de los canales de riego.

La presencia de cromo en esta zona de máxima concentración puede atribuirse a varias fuentes: infiltración de la Presa San

German a la cual descargan las aguas residuales de al menos dos curtidurías; infiltración del agua de riego que se efectúa con agua de la misma presa; lixiviación por el agua de lluvia de los residuos sólidos almacenados o del material manejado en forma inadecuada en el proceso de la empresa Química Central; y lixiviación de los residuos sólidos de cromo depositados en un "cementerio" ubicado muy cerca de la vía del ferrocarril, a la altura del km 14 de la carretera León-San Fco. del Rincón (que contiene aproximadamente 22800 toneladas de residuos totales con 3.7% de Cr(VI)). Sin embargo, el aporte proveniente del agua de la presa puede ser despreciable ya que los análisis efectuados en un sistema de piezómetros poco profundos localizados a un lado de la misma no indicaron presencia de cromo hexavalente (Rodríguez, *op. cit.*), además de que el medio reductor de la misma que contiene altas concentraciones de materia orgánica (indicado por el alto valor de la demanda química de oxígeno, 472.19 mg/l), es muy poco propicio para la oxidación del cromo trivalente.

En relación al depósito de residuos sólidos provenientes del proceso de Química Central, la empresa ha informado que se encuentran almacenados en la parte posterior de la empresa 16890 m<sup>3</sup>, y a 800m al suroeste de la planta 25600 m<sup>3</sup>. El análisis de estos residuos proporcionado por la empresa se presenta en la Tabla V.6. Se enlistan también (Tabla V.7) los resultados analíticos llevados a cabo en el material, por el laboratorio de Química Analítica del IGF que se efectuaron con objeto de comparar y tener más confiabilidad, principalmente en los contenidos de cromo hexavalente.

TABLA V.6

Composicion de Residuos Sólidos Procedentes de Química Central  
(Proporcionados por la Empresa)

RESIDUO PRIMER PASO		Base Seca †
Cromo expresado como	$Cr_2O_3$	13.26
Hierro	$Fe_2O_3$	23.75
Aluminio	$Al_2O_3$	13.26
Silicio	$SiO_2$	1.53
Magnesio	$MgO$	10.56
Calcio	$CaO$	33.05
Sodio	$Na_2O$	1.53
Vanadio	V	0.12
Cr (VI)	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	2.65
Humedad Aproximada	11%	
RESIDUO REPROCESADO		
SEGUNDO PASO		‡Base Seca
Cromo	$Cr_2O_3$	7.8
Hierro	$Fe_2O_3$	25.85
Aluminio	$Al_2O_3$	14.95
Silicio	$SiO_2$	1.87
Magnesio	$MgO$	11.57
Calcio	$CaO$	34.86
Sodio	$Na_2O$	1.47
Vanadio	V	0.13
Cr (VI)	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	1.03
Humedad Aproximada	7%	
ALUMINA SIN LAVAR		
$Al(OH)_3$		21.4%
$Na_2Cr_2O_7$		5.2%
$Na_2SO_4$		4.25%
$SiO_2$		6.2%
Humedad		55.3%
ALUMINA RELAVADA		
1.6% de	$Na_2Cr_2O_7$	

TABLA V.7

ANALISIS DE CROMO EN LOS RESIDUOS, EFECTUADOS EN EL IGF

Tipo de Residuo	Cromo Total Base Seca ‡
Residuo 1er. Paso	2.10
Residuo 2o. Paso	2.26
Alumina sin lavar	15.55
Alumina relavada	9.10
	Cromo hexavalente Base Seca ‡
Residuo 1er. Paso	0.1689
Residuo 2o. Paso	0.1377
Alumina sin lavar	6.12
Alumina relavada	1.38

Como se puede observar de las tablas anteriores, los resultados de cromo obtenidos en el IGF son inferiores para los residuos del 1o. y 2o. paso, y superiores para los residuos de alumina. Esto puede deberse al lugar de toma de muestra en los depósitos, ya que los mismos son muy heterogéneos debido a que contienen mezclados materiales producidos en diferente tiempo durante la vida de la fábrica, durante el cual ha habido cambios en el proceso. Las muestras fueron obtenidas de las zonas superficiales más accesibles de los depósitos, los cuales son acumulados en forma de montículo con un espesor de alrededor de 18m en su parte más alta.

Actualmente se generan aproximadamente 3,283 ton al mes de residuo del 1er. paso, y existen almacenados alrededor de 227,000 ton del mismo y 54,000 ton de residuo del 2o. paso. Ambos depósitos están cubiertos por polietileno y arcilla. Por otro lado

alrededor de 178,000 ton se encuentran colocadas sobre bases formadas por arcilla compactada, capa asfáltica, recubrimiento plástico y arcilla.

Con relación a los residuos de alúmina, se tienen almacenadas alrededor de 14700ton, y se producen aproximadamente 3000ton/año, este material se envasa en bolsas de plástico calibre 700 de aproximadamente 50kg y se deposita en la parte posterior de la planta. Debido al alto porcentaje de humedad de la alúmina sin lavar (55.3%) las bolsas de plástico, que son resistentes al peso producido por una altura máxima de apilamiento de 5m, se rompen, ya que actualmente la altura de la pila alcanza los 8m (Figura V.11) formándose encharcamientos con concentraciones elevadas de Cr(VI), producto de la solubilización del cromo hexavalente contenido en el residuo (6.12% base seca).

Los confinamientos en el subsuelo (uno dentro de la empresa y otro como a 500m cerca de la vía del ferrocarril) se efectuaron siguiendo las especificaciones aprobadas por Sedue en 1982, las cuales consistieron en: colocar el residuo compactado al 90% sobre una capa de arcilla rosa, otra de riego asfáltico y finalmente una de polietileno/acetato de vinilo, las paredes del depósito están protegidas únicamente por la capa de polietileno/acetato de vinilo, la parte superior del residuo fue cubierta por asfalto, arcilla y tierra. Las características de construcción de estos depósitos no aseguran un aislamiento completo del suelo, fundamentalmente en su parte lateral, ya que las paredes son susceptibles al desgarramiento por el tipo de material con características oxidantes, y pueden, al romperse, posibilitar la lixiviación del cromo que pudiera solubilizarse al entrar el residuo en contacto con el agua de lluvia.

Con base únicamente en los resultados analíticos de las muestras de agua obtenidas de los pozos en operación es muy difícil establecer cuál de estas posibles fuentes es la responsable principal de la presencia de cromo en esta zona.

Respecto a la segunda zona del valle con niveles detectables de cromo, que como ya se señaló se ubica al sur, sureste y este de León, las concentraciones máximas fueron alrededor de 0.04mq/l, y se encontró presencia de cromo mayor a la cantidad mínima



detectable analíticamente (0.005mg/l), aunque aún inferior al límite para agua potable, en gran parte de los pozos.

En el mapa geológico se observa un afloramiento de piroxenitas al noreste del valle, las cuales son rocas ultramáficas (sus minerales predominantes son ferromagnesianos) con contenidos importantes de cromo comparados con otros tipos de rocas. Sedimentos producto de estas rocas podrían encontrarse en gran parte del acuífero. Dichos clastos poseen concentraciones de cromo mayores a las de otras rocas volcánicas, (el análisis efectuado en el laboratorio dio un resultado de 1525 ppm de cromo), así como cantidades elevadas de magnesio, y al erosionarse y estar en contacto con el agua podrían aportar a la misma una cierta cantidad de cromo, cuya presencia se debe a la propia matriz sólida del acuífero. Algunas variedades de piroxeno se alteran muy fácilmente, lo cual ocurre probablemente poco tiempo después de la consolidación del magma; las piroxenitas alteradas se denominan serpentinas. Debe señalarse que en esta zona se ha detectado la presencia de serpentinas (Delgado-Arqote, 1987).

En la Tabla V.8 se presentan los contenidos de cromo característicos de diferentes tipos de rocas. En la Tabla V.9 se proporcionan las concentraciones de cromo en suelos derivados de diversas rocas.

**TABLA V.8**

**Concentraciones Típicas de Cromo en Diferentes Tipos de Rocas**

Tipo de Roca	Rango Usual ppm	Promedio ppm
Ultramáficas y Serpentina	1100-3400	1800
Basaltos y Gabros	60-420	200
Andesitas y Dioritas	10-200	50
Granitos Calizas y Dolomitas	2-60	5
Areniscas	-	11
Arcillas y Esquistos	-	35
Suelos	1-200	90
Fosforitas	10-150	40
	30-3000	300

(A partir de Mertz, 1974)

**Tabla V.9**

**Concentración de Cromo en Suelos  
Procedentes de Diferentes Tipos de Rocas**

Tipo de Roca	Concentración de Cr en el suelo (ppm)
Granito y granito gneiss	20-40
arenisca	10-25
serpentina	
ultrabásica	2000-3500
andesita	50-150
pizarra	200-250

(A partir de Mertz, 1974)

Dado que una de las características químicas de estas rocas consiste en sus altos contenidos de magnesio (para las muestras analizadas fue en promedio de 26.4%), se estudió la posible correlación entre el cromo presente en muestras de agua en pozos de la zona (27, 28, 29, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 40, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 67), y su concentración de magnesio. Se determinó un valor de  $r=0.53$  al considerar únicamente los pozos más altos en magnesio ( $>30$  mg/l), y de 0.12 al considerar todos los pozos cercanos. Así mismo, al determinar los índices de saturación para la dolomita y magnesita, como indicadores de la presencia de concentraciones elevadas de magnesio y calcio que pueden haberse derivado del intemperismo de los piroxenos, se observó que mostraban relación con la presencia de cromo. El índice de correlación entre cromo y dolomita fue de 0.93 para los pozos considerados altos en magnesio (27, 28, 29, 40, 43, 44, 47, 48, 49, 50, 51) y de 0.19 al tomar en cuenta todos los pozos, el valor de  $r$  para Cr(VI) y magnesita fue de 0.82 para las aguas altas en magnesio y de -0.14 para el resto. (Figuras V.12 y V.13). De aquí que pueda considerarse como una posible fuente del cromo en el agua subterránea de esta zona (al sureste de la ciudad desde la carretera León-Silao hacia la sierra) la erosión y posterior lixiviación de las rocas ultramáficas, lo cual resulta más factible al tener en cuenta además que no existen fuentes antropogénicas en esta área, y que según lo señala Mertz (1974) durante el intemperismo el cromo de los minerales del suelo tiende a oxidarse fácilmente.

Al sur de León también se detectó presencia de cromo en numerosos pozos. En esta área existen pequeñas ladrilleras que utilizan como combustible cuero y que posteriormente mezclan las cenizas con el suelo, por lo que a esto podría deberse el aporte del contaminante.

Finalmente, en esta zona también se utilizan las aguas residuales para riego después de ser contenidas en una laguna de oxidación, donde se mezclan las domiciliarias y las industriales. A esta práctica también podría obedecer la presencia de cromo en el agua. Aunque el aporte de cromo hexavalente podría ser muy

pequeño si se consideran los estudios de Bartlett y James (1988), quienes encontraron que se requerirían muchos años (tal vez siglos), antes de que se estableciera un adecuado balance redox para que se produjera un cantidad importante de Cr(VI) en un tanque conteniendo aguas residuales de curtidurías, esto debido a la gran cantidad de materia orgánica que acompaña este tipo de descargas.

En la Figura V.14 se muestran las zonas con presencia de cromo debida a las diferentes fuentes determinadas.

Para analizar la relación del cromo respecto a las condiciones Eh-pH del medio, se localizaron los puntos correspondientes a muestras con presencia y algunos con ausencia de cromo en el diagrama Eh-pH de este elemento (Fig. V.15).

Se advierte una diferencia entre la zona ubicada el suroeste de León hacia San Fco. del Rincón, y aquella localizada al este de la ciudad en dirección a Silao.

En el suroeste de la ciudad se obtuvieron en general valores de pH más bajos y de Eh más altos. Esto puede relacionarse con las condiciones diferentes de los pozos de ambas áreas, ya que en el suroeste de León se tienen pozos más someros (profundidad de 50m en algunos), y en la zona este y sureste los pozos llegan hasta los 250m de profundidad. Los valores más altos de Eh reflejan una mayor concentración de oxígeno disuelto en los pozos más someros.

#### V.2.2 Nitratos y Sólidos Disueltos

La concentración elevada de nitratos y de sólidos disueltos así como una alta demanda química de oxígeno son una indicación de contaminación del acuífero por infiltración de aguas negras.

Como se observa en las figuras V.16 y V.17, existe relativa coincidencia de las zonas con mayores concentraciones de nitratos y sólidos disueltos, que al mismo tiempo no son las que presentan concentraciones elevadas de cromo. Este hecho indica un origen diferente de los nitratos y sólidos por un lado y del cromo por otro. Este hecho se comprueba por la inexistencia de alguna correlación entre las cantidades de nitratos y de cromo ( $r=-0.1$ ) para las zonas 1 y 2, y una muy baja correlación ( $r=0.3$ ) para las

zonas 3 y 4.

En los alrededores de Química Central los pozos más contaminados por cromo, tienen concentraciones de nitratos y valores de DQO dentro del rango del resto de pozos de esta zona.

Los nitratos sobrepasan la norma para agua potable en un total de 15 pozos, ubicados en zonas muy delimitadas al suroeste y este del valle.

Respecto al origen de los nitratos pueden establecerse diversas fuentes comunes para los pozos situados en un área o específicas de cada pozo.

Para los pozos con altas concentraciones de nitratos pueden señalarse los siguientes orígenes: en los alrededores de El Ramillete la fuente de contaminación es un río con aguas negras; en Plan de Ayala los canales de las mismas; en los alrededores de la laguna de oxidación El Mastranzo, la percolación del agua contenida en la laguna, así como el transporte en canales y el riego con aguas negras; en relación a los pozos localizados en la zona más alejada de muestreo al este de León hacia Silao, las concentraciones elevadas de nitratos es posible que se deban a depósitos de estiércol, ya que los predios donde se localizan los pozos contaminados, se utilizan para la cría de ganado. Las concentraciones elevadas de nitratos en algunos pozos aislados diseminados por el valle obedecen a fuentes puntuales de contaminación.

Los valores más altos de DQO correspondieron a las aguas residuales de Química Central (de tipo doméstico) y de una tenería cercana a dicha empresa (Pieles Curtidas del Centro).

Otro aspecto a señalar es que aquellas muestras con valores elevados de conductancia, y con alta concentración de sólidos disueltos corresponden a pozos considerados contaminados por los mismos usuarios del agua, principalmente debido a la infiltración de aguas negras.

### V.3 CURVAS DE ELUCION

Los experimentos en columnas empacadas con diferente tipo de material acuifero y con suelos han sido utilizados para estudiar la adsorción y cambios químicos de diferente tipo de sustancias contaminantes. Ajmal *et al.* (1984) investigaron la capacidad de adsorción de mezclas de arcilla y arena hacia las soluciones residuales de cromadoras. Stollenwerk y Grove (*op. cit.*) estudiaron la adsorción de Cr(VI) por material aluvial. Utilizaron columnas de plexiglas empacadas con el material, y añadieron una solución conteniendo  $\text{Br}^-$  como trazador no reactivo para determinar las características dispersivas de la columna. El Cr(VI) fue pasado a través de la columna en solución como  $\text{CrO}_4^{2-}$  hasta que la concentración del efluente igualó a la del influente. A partir de los análisis de la solución de salida obtuvieron las curvas de elución para el aluvión de una zona contaminada con cromo cerca de Telluride, Colorado, E.U.A.. En otro tipo de investigación Siegrist y McCarty (*op. cit.*), utilizaron columnas llenas de material acuifero, con objeto de determinar la sorción y biotransformación de compuestos alifáticos clorados en acuíferos. Korte *et al.* (*op. cit.*), investigaron la influencia de algunas propiedades físicas y químicas de los suelos en el movimiento de 11 elementos traza, a través de la obtención de curvas de elución; en algunos casos utilizaron cloruro como trazador no reactivo. Boekhold *et al.* (1990) efectuaron experimentos en columnas de suelo para desarrollar un modelo de transporte de cadmio. Veenis y Bleuten (1989) llevaron a cabo estudios en columnas de suelo a gran escala (1m de largo por 21cm de diámetro) obtenidos de los acuíferos que abastecen de agua potable a Holanda, utilizaron  $\text{Cl}^-$  como indicador de dispersión física debida únicamente a las propiedades del sedimento y condiciones ambientales, consideraron que las curvas de elución que se obtienen para este trazador no dependen de la longitud de percolación ni de la velocidad de flujo, para flujos moderados.

Las curvas de elución permiten también obtener el factor de retardo R (esto es la relación entre la velocidad del agua y la

del contaminante) en un cierto material acuífero y para determinada sustancia. Para ello se determinan los tiempos de salida de un trazador no reactivo y otro capaz de retardarse después de pasar a través de una columna empacada con material acuífero. El valor obtenido con estos experimentos puede variar mucho respecto al que se tiene en el campo, pero permite tener una estimación de la capacidad del medio poroso específico para modificar la velocidad de un contaminante.

En virtud de lo antes señalado y con objeto de estudiar las propiedades de retardo del material acuífero presente en la zona más contaminada del valle de León, se graficaron curvas de elución para los experimentos en columna con el material sólido.

En las figuras V.18 y V.19 se presentan las curvas de elución obtenidas en el experimento preliminar. En el eje horizontal se graficó el volumen de muestra de agua acumulado, que es proporcional al tiempo de detección del ión disuelto al salir de la columna. En el eje vertical se graficó la relación de concentraciones de la muestra, referida a un cierto valor inicial de la solución.

En la Figura V.18 que se efectuó con una concentración inicial de 50mg/l de Cr(VI) y 50mg/l de  $\text{Cl}^-$ , se observa que al iniciar el experimento se determinó un valor de la relación de concentraciones  $C/C_0$  mayor que 1.0 para el  $\text{Cl}^-$ , lo que puede atribuirse a la presencia de este ion naturalmente en el material. El desplazamiento hacia la derecha de las curvas correspondientes al Cr(VI) respecto a la de  $\text{Cl}^-$  puede atribuirse a la interacción del cromo con el material sólido, debida al proceso de adsorción o de interacción iónica. Las diferencias entre las curvas para los valores de  $C_0$  de 50mg/l (Figura V.18) y 10mg/l (Figura V.19), pudieron deberse a que los sitios de adsorción se ocupan más rápidamente en el primer caso. Los valores máximos de  $C/C_0$  para las dos concentraciones de Cr(VI) mostraron una capacidad de adsorción limitada del suelo, que indicó la posibilidad de un mayor retardo en el transporte del contaminante por este proceso para bajas concentraciones del mismo. Al comparar los valores de los volúmenes correspondientes a una relación de concentraciones  $C/C_0 = 0.5$  para el Cr(VI) y el  $\text{Cl}^-$  que se presenta en la Figura

V.18, se obtiene un valor de  $R = 3.95$  que indica que el material posee cierta capacidad para retardar el movimiento del contaminante respecto al del agua.

Se obtuvieron también curvas de elución en columnas empacadas con dos diferentes materiales obtenidos del piezómetro 4 (Figuras V.20 y V.21). Este pozo se seleccionó debido a que las concentraciones de Cr(VI) fueron muy bajas en prácticamente toda la columna (a excepción de dos profundidades), y a la semejanza del material con el del piezómetro 2 que fue el más contaminado. En las curvas se advierte una mayor interacción del material más fino (limoso, con una porosidad de 0.22) para el cual se alcanza la relación  $C/Co = 0.5$  a los 5 ml, respecto a la arena fina (porosidad de 0.35) para el que se tiene  $C/Co = 0.5$  a los 4.3ml, en ambos casos se alcanza la saturación de la capacidad de adsorción del material. Aunque se añadió cloruro como trazador no reactivo los resultados de concentración obtenidos para los diferentes tiempos fueron mayores que la concentración añadida, debido probablemente a la presencia inicial de  $Cl^-$  en el material, por lo que no se pudo utilizar este ión para la obtención del retardo. El hecho de contar con una cantidad limitada de material impidió probar otro trazador no reactivo.

#### V.4 ANALISIS DE NUCLEOS

Se efectuó la determinación de Cr(VI) para 3 profundidades en el material sólido obtenido a un lado del cementerio de cromo y en la zona no contaminada.

La máxima concentración de Cr(VI) se encontró en la muestra tomada de un lado del cementerio a una profundidad de 1.05m, que corresponde a 0.30ppm de cromo adsorbido en el material. En el material obtenido como testigo no contaminado la concentración máxima fue de 0.055 ppm de Cr(VI) para una profundidad de 1m, en los dos casos se trató del mismo tipo de material.

La diferencia encontrada entre los dos sitios indica que por el suelo situado a un lado del cementerio ha percolado agua con concentraciones de cromo suficientes para adsorberse en el medio poroso, y que además este medio tiene una cierta capacidad de



retención para el cromo, lo cual puede influir en cierto grado en su transporte por el agua subterránea.

Se obtuvieron los perfiles con la profundidad de las concentraciones de Cr(VI), Cr<sub>total</sub>, Fe<sub>total</sub>, Mn<sub>total</sub>, Fe y Mn extractables en los 5 núcleos de material sólido recuperados dentro de la zona más contaminada.

Los resultados para Cr(VI), Cr<sub>total</sub>, Fe<sub>total</sub> y Mn<sub>total</sub>, en función de la profundidad se presentan para cada uno de los piezómetros.

Se determinó que el piezómetro No. 1 a pesar de estar muy cerca de la planta y al lado de un canal con aguas residuales de dos curtidurías, el agua de una de las cuales contenía 72.8mg/l de Cromo total, no presenta niveles detectables de Cr(VI) a ninguna profundidad. El cromo determinado como Cr<sub>total</sub> se encuentra entonces como Cr(III) y aunque alcanza casi 700ppm en la superficie del suelo, rápidamente decrece hasta 22.5ppm a los 3.6m de profundidad (Figura V.22). Las concentraciones de Fe, Cr<sub>total</sub> y Mn presentan comportamiento similar a lo largo del núcleo (Figura V.23). Las concentraciones de Fe vs Mn a las diferentes profundidades tuvieron una correlación  $r = 0.89$ , como se observa en la Figura V.24. Al graficar las concentraciones de Fe en relación a las de Cr total para las profundidades correspondientes que se presentan en la Figura V.25 excluyendo el punto más superficial (de 0 a 0.6m de profundidad), se observa una muy buena correlación ( $r = 0.98$ ). El cromo también se correlaciona con el manganeso ( $r = 0.83$ ) en toda la columna.

La correlación del cromo con el hierro y el manganeso que se refleja en la similitud de sus patrones conduce a inferir que el cromo presente forma parte natural del material sólido del acuífero y únicamente es resultado de contaminación aquel depositado en las capas más superficiales, procedente probablemente del transporte aéreo de polvos emitidos por Química Central. Las concentraciones de Fe y Mn extractables y cromo total aunque no siguen el comportamiento tan similar observado para los valores totales, presentan una misma tendencia (Figura V.26), lo cual puede indicar que estos elementos se encuentran conformando en su mayoría la estructura del material y se presentan en poca

proporción como recubrimientos coloidales. Las concentraciones más altas de Cr, Fe y Mn se obtuvieron en el material con un predominio de arcilla y limo a los 12m de profundidad (Figura V.27).

La variación tan drástica en la concentración de cromo y la ausencia de Cr(VI) puede interpretarse en función de una contaminación superficial por Cr(III) e inmediata retención del mismo por el suelo, ya que el tipo de material (limo y arcilla) tiene propiedades adecuadas para la adsorción del Cr(III), además de que el pH del mismo (7.8) favorece su precipitación como hidróxido. El hecho de que el Cr(VI) no tenga valores apreciables a ninguna profundidad es indicativo de la ausencia de reacción del Cr(III) con el manganeso del material.

En el piezómetro 2 las concentraciones de Cr(VI) llegan a ser muy elevadas. Los valores mayores de Cr(VI) se encuentran en la superficie; se presentan dos máximos relativos a los 3.6, y entre los 8 y 14 m aproximadamente, en estas zonas el material está compuesto principalmente por limos y arcillas (Figuras V.28 y V.29). De los 5 a los 8m no se detecta presencia de Cr(VI), ni a partir de los 14m. El cromo total muestra una tendencia a ir disminuyendo con la profundidad hasta llegar al nivel encontrado para el piezómetro 1 alrededor de los 30m (Figura V.30). El Cr(III) también disminuye de manera muy similar a partir de la superficie (Figura V.31).

Las cantidades de Fe y de Mn presentan un máximo alrededor de los 10m, y en general siguen un patrón muy similar (Figura V.31). No se advierte una correlación entre el Fe y el cromo total (Figura V.32), ni tampoco entre el manganeso y las diversas especies de cromo (Figura V.33), sin embargo el Fe y el Mn guardan una correlación  $r = 0.92$  (Figura V.34). En el piezómetro 1 carente de Cr(VI) también se observó una alta correlación entre las concentraciones Fe y Mn así como con el  $Cr_{total}$ . El hecho de que sí exista correlación entre hierro y manganeso y no la haya con cromo total además de que la correlación entre cromo total y cromo hexavalente es de 0.92, puede indicar que en este pozo, en el cual se encontraron las concentraciones mayores de Cr(VI), la mayor parte del elemento proviene de contaminación externa, y que la

variación similar en las concentraciones de Fe y Mn es una característica intrínseca al material acuífero de la zona.

El Fe extractable alcanza un máximo entre los 14.4 y 15m (Figura V.35), a esta profundidad el material está compuesto por gravas y arenas, esto indica su existencia en proporción importante como recubrimiento de las partículas. A la misma profundidad la concentración de Cr(VI) disminuye abruptamente en cambio la de Cr(III) presenta un máximo. El decremento en Cr(VI) puede entonces interpretarse como producto de su interacción con el Fe extractable a través principalmente de la reducción a Cr(III). El valor de la correlación con el Cr(VI) de 0.78, y las anteriores consideraciones puede ser una indicación de que el Cr(III) proviene de su aporte natural más el debido a la contaminación del agua.

El perfil de las concentraciones de Cr(VI) en el agua del piezómetro 2 (Figura V.36) refleja un flujo preferencial del agua contaminada en la misma zona en la que el sólido contiene mayores concentraciones del contaminante. La relación de reparto del cromo entre el sólido y el material (ppm del sólido/mg/l del agua) es de 1.06 para los 9.6m, de 0.75 para los 12m y de 0.007 para los 18m. Entre los 10 y los 12 m el material está constituido por limos y arcillas, a los 18m está conformado por arena gruesa. Estos valores de K reflejan una interacción importante del cromo con el material fino (limos y arcillas) a través del proceso de adsorción, y muy poca con el material grueso (arena). Las arcillas y limos son capaces por lo tanto de retardar el paso del contaminante respecto al movimiento del agua, en cambio la arena gruesa permite el flujo del contaminante sin producir ningún efecto importante en su velocidad.

El Cr(VI) en el piezómetro 3 presenta concentraciones sumamente bajas aunque superiores al límite de detección. La mayor cantidad se encuentra en la superficie y muestra pequeños máximos relativos a los 3, 7, 13, 16 y 19m aproximadamente. (Figura V.37). La concentración de cromo total (Figura V.38) va disminuyendo con la profundidad, con un incremento a los 25m. Las cantidades de Fe y Mn presentan un comportamiento similar entre sí aunque no a todo lo largo de la columna, se observa correlación ( $r = 0.8$ ) entre

ambas concentraciones a las profundidades correspondientes (Figura V.39).

En la Figura V.40 se graficaron las cantidades de Fe vs las de Cr para todas las profundidades a excepción de los dos puntos más superficiales (0 a 1.2m), se advierte que existe una correlación importante para las cantidades de Fe respecto a las de Cr total,  $r = 0.8$ . El comportamiento similar de Fe y  $Cr_{total}$  respecto al observado para el piezómetro 1 que no presenta Cr(VI), permite inferir que la gran mayoría del cromo presente proviene de la matriz sólida del acuífero, y que la alta concentración superficial proviene de contaminación por cromo fundamentalmente como Cr(III), ya que el cromo total es dos órdenes de magnitud superior al Cr(VI). El cromo trivalente se adsorbe fuertemente debido al material de tipo limoso (Figura V.41).

Considerando la ubicación de este piezómetro respecto al cementerio de cromo debe considerarse que la concentración superficial es producto del transporte aéreo de los residuos depositados (en los cuales el cromo se encuentra fundamentalmente como Cr(III)), que no fueron completamente cubiertos.

La concentración de Cr(VI) en el agua del piezómetro 3 sigue un patrón similar al del cromo en el sólido a las 3 profundidades muestreadas. La mayor cantidad presente a los 16m puede inferirse debida al flujo preferencial horizontal del agua en esta zona debido a la mayor permeabilidad del material, ya que se trata de arenas (Figura V.42). La relación de reparto de  $0.568 \times 10^{-3}$  ppm de sólido/ mg/l de agua, indica muy poca adsorción del cromo en este tipo de matriz.

En el piezómetro 4 se detecta presencia de Cr(VI) aunque a niveles bajos (Figura V.43), se observa un máximo a los 5m donde el material está constituido por limo (Figura V.44), con una concentración mayor a la de la capa más somera, se advierte también un ligero incremento a los 15 metros. La concentración de cromo total muestra una rápida disminución con la profundidad (aproximadamente 10 veces menos a los 0.6m) (Figura V.45). El Fe y el Mn presentan distribuciones similares, lo mismo ocurre para el  $Cr_{total}$  a excepción de la concentración superficial (Figura V.46). Se observa cierta correlación entre Fe y Mn (Figura V.47) con un

valor de  $r=0.7$ , y de Fe con  $Cr_{total}$  (Figura V.48) con  $r=0.84$  excluyendo el punto superficial. Aunque la correlación de estos tres elementos no es muy alta, esto puede deberse a la proporción elevada de arena y grava en este núcleo (de los 7.8 a los 19.2m), lo cual no se observa en el resto de los piezómetros. El comportamiento de estos tres elementos aunado a la baja proporción de Cr(VI) respecto a la de  $Cr_{total}$  indica que el cromo presente proviene en su mayoría de la matriz sólida del acuífero a excepción del depositado en la superficie que se encuentra fundamentalmente como Cr(III). La ubicación de este piezómetro respecto al cementerio permite llegar a las mismas conclusiones que para el piezómetro 3 en cuanto al depósito superficial de los residuos.

El máximo en Cr(VI) que se observa a los 5m puede ser resultado de la infiltración del cromo depositado en la superficie que al lixiviarse por el agua de lluvia interactúa con el suelo y se adsorbe de manera preferencial en esta capa (constituida por limo), que es diferente de las que le sobreyacen y subyacen. La presencia del cromo en su estado oxidado puede obedecer a su existencia en el material del cementerio y/o a la oxidación de una proporción mínima del Cr(III) depositado en la superficie.

La Figura V.49 que muestra la variación de la concentración de Cr(VI) en el agua para diferentes profundidades indica un patrón similar al observado para la especie en el material sólido, este hecho indica un flujo preferencial del agua en la capa presente a los 15 m constituida por arena y grava. (Figura V.44). El hecho de que este flujo no se refleje en el contenido de cromo total puede deberse a la baja proporción de Cr(VI) respecto a la de  $Cr_{total}$ . El valor de la relación de reparto que es de 0.05 para los 12m y de 0.1 para los 15m de profundidad indican una baja capacidad de adsorción del material que se presenta a esta profundidad (grava y arena).

El piezómetro 5 presenta concentraciones detectables de Cr(VI) con muchas fluctuaciones con la profundidad (Figura V.50), el valor máximo se observa a los 14m aproximadamente donde el material está formado por limo (Figura V.51). El Cromo total muestra grandes variaciones, aunque su concentración es

relativamente baja.

Este pozo está localizado en terrenos aledaños a una fábrica de cartón, en los cuales se vierten los residuos líquidos y sólidos del proceso (de muy baja tecnología) y se mezclan con el suelo, lo que se hace evidente a diversas profundidades por la presencia de material chicloso y el mal olor. Es por ello difícil correlacionar las concentraciones de los elementos determinados con el tipo de material.

Las concentraciones de Fe, Mn y  $Cr_{total}$  no son similares excepto en zonas muy limitadas (Figura V.52). No se advierte correlación entre Fe y  $Cr_{total}$  ( $r=0.52$ ), sin embargo a pesar de lo alterado del material el Fe sí se correlaciona con el Mn ( $r=0.76$ ), y las concentraciones presentan máximos en las capas de limo (Figuras V.53 y V.54).

A partir de la Figura V.55, se observa que las concentraciones en el agua indican un flujo preferencial de la misma (con cantidades elevadas de cromo) por el estrato con mayor proporción de arena, y que este material no presenta propiedades de adsorción, lo cual puede atribuirse al tamaño de partícula y al valor del  $pH_{p.a.c.}$  que para este tipo de material es muy bajo (entre 2.4 y 4.0), y por lo tanto no favorece la adsorción del cromato que se encuentra en el agua a un pH muy superior (7.2). Esto tiene relevancia particular ya que el piezómetro se ubica en el pie de monte y junto a uno de los pozos en explotación (Cartonera) con mayor contaminación.

La concentración de cromo total es baja en la superficie lo que indica que no es significativo el transporte aéreo del contaminante a pesar de que el piezómetro se localiza frente a Química Central.

#### V.5 DISTRIBUCION LOCAL DEL CROMO EN EL AGUA SUBTERRANEA

En la Figura V.56 se muestran las isolíneas de Cr(VI) en el agua de los piezómetros correspondientes a los 12m de profundidad para el muestreo efectuado en enero de 1991. Se advierte una disminución de la concentración hacia el noroeste. La mayor cantidad de cromo en el agua se presenta en el piezómetro II que

se encuentra en el patio de la empresa entre los depósitos de alúmina y de residuo del 1er. y 2o. paso. Las características de concentración de Cr(VI) y del tipo mismo de los depósitos y la forma de almacenamiento (bolsas que se rompen en el caso de la alúmina) (Figura V.57), indican que la fuente principal de entrada actual en el acuífero del contaminante la constituye este apilamiento de residuos de alúmina sin lavar, que al formar charcos facilita en alto grado la entrada del cromo al agua subterránea y su transporte horizontal por las partes más permeables del acuífero. Cabe señalar que los residuos se colocaron inicialmente dentro de una pila de aproximadamente 6m de profundidad que ha alcanzado la altura suficiente para conformar un montículo actualmente.

La prueba de bombeo realizada en el piezómetro 5 (Figura V.58) permite corroborar la dirección de flujo indicada por el gradiente de concentraciones y la piezometría (Figura V.59). Al inicio de la misma se obtuvo una concentración más elevada de cromo (6.7mg/l), la cual alcanzó posteriormente una estabilización alrededor de los 6.1mg/l con fluctuaciones que pueden atribuirse a la heterogeneidad del material en esta zona y a los errores acumulados en el muestreo y análisis. Esto indica un aporte continuo del contaminante procedente de una zona más alejada del pozo, lo que corrobora la hipótesis de que el origen de la contaminación proviene de los residuos de alúmina ubicados en Química Central, que han sido almacenados en forma inadecuada.

TABLA V.1  
**RESULTADOS DE LOS ANALISIS FISICOQUIMICOS**  
 Concentraciones en mg/l

Clave L	Pozo	pH	T°C	EH(mV)	Alc.F.	Alc.A.M.	OH	HCO3	CO3	Cr(VI)	CrT	SO4	Cl	SDT	F	DOO	Taninos	NH3
L-1	A.Mora	7.2	24.7	385	0	189	0	230.58	0	n.d.	n.d.	33.69	15	351.6	0.72	—	—	0.11
L-2	Laminad.	6.8	23.4	434	0	263.25	0	321.16	0	2.3	3	74	103	655	0.36	n.d.	—	0.12
L-3	La Venta	7.1	23	436	0	288	0	351.36	0	0.005	n.d.	46.2	177	615.6	0.3	n.d.	—	0.11
L-4	P.Blanca	7	22.3	380	0	351	0	428.22	0	n.d.	n.d.	154	510	1690	0.27	—	n.d.	n.d.
L-5	505	6.2	21.4	309	0	486	0	592.92	0	n.d.	n.d.	120	425	1655.2	0.23	46.98	n.d.	n.d.
L-6	P.Blanca2	6.8	24.4	345	0	337.5	0	411.75	0	n.d.	n.d.	185	440	1705.2	0.31	n.d.	n.d.	n.d.
L-7	Cartonera	6.2	24.1	420	0	265.5	0	323.91	0	9.42	14.2	752.8	35	576.2	0.44	n.d.	n.d.	n.d.
L-8	T.Vam	6.5	26.2	413	0	216	0	263.52	0	n.d.	n.d.	54.57	14	433.6	0.64	—	n.d.	n.d.
L-9	Km14	5.9	24.5	450	0	281.25	0	343.12	0	0.26	0.28	66.33	27	765.4	0.32	n.d.	n.d.	n.d.
L-10	496	7.2	21.7	435	0	452.25	0	551.75	0	n.d.	n.d.	322	840	2736.8	0.2	41.32	n.d.	n.d.
L-11	499	6.9	21.7	359	0	355.5	0	433.71	0	n.d.	n.d.	172.5	450	1903.4	0.185	41.32	n.d.	n.d.
L-12	501	6.4	20.8	450	0	549	0	669.78	0	n.d.	n.d.	284	610	2396.6	0.27	41.32	n.d.	n.d.
L-13	504	6.5	20.6	405	0	625.5	0	763.11	0	n.d.	n.d.	458	620	2663.2	0.395	53.71	n.d.	n.d.
L-14	513	7.2	21.4	430	0	382.5	0	466.65	0	n.d.	n.d.	233	820	2755.2	0.17	41.32	n.d.	n.d.
L-15	535	7	22.2	426	0	315	0	384.3	0	n.d.	n.d.	135.33	430	1648.6	0.18	43.38	n.d.	n.d.
L-16	581	6.8	21.4	514	0	486	0	592.9	0	n.d.	n.d.	150	480	1965.8	0.135	—	n.d.	n.d.
L-17	591	7.2	26.7	456	0	234	0	285.5	0	0.01	n.d.	7.05	2.7	500.8	0.335	—	n.d.	n.d.
L-18	645	6.8	24	471	0	306	0	373.3	0	0.007	n.d.	14.21	4.4	551.6	0.174	—	n.d.	n.d.
L-19	682	6.8	24.1	413	0	220.5	0	269	0	0.006	n.d.	23.89	200	806.6	0.195	—	n.d.	n.d.
L-20	699	7.4	24	540	0	279	0	340.4	0	0.006	n.d.	8.95	4	572	0.282	37.18	n.d.	n.d.
L-21	712	7.2	26.1	527	36	216	0	259.2	21.6	0.01	n.d.	5.89	2.6	645.2	0.315	33.05	n.d.	n.d.
L-22	791	6.8	24.1	405	0	220.5	0	269	0	n.d.	n.d.	100.5	190	1182.6	0.163	—	n.d.	n.d.
L-23	792	6.4	23.1	421	0	270	0	329.4	0	n.d.	n.d.	170	330	1564.4	0.108	—	n.d.	n.d.
L-24	795	6.8	20.6	408	0	432	0	527.04	0	n.d.	n.d.	226	420	1856.2	0.212	n.d.	n.d.	n.d.
L-25	799	6.5	22.3	393	0	337.5	0	411.75	0	n.d.	n.d.	254	450	2063.8	0.15	46.98	n.d.	n.d.
L-26	800	6.6	22.4	389	0	301.5	0	367.83	0	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>2</sup>	256	400	1833.4	0.135	n.d.	n.d.	n.d.

1 C. Minima Detectable 0.004mg/l  
 2 C. Minima Detectable 0.05mg/l



TABLA V. 1

NO3	Cu	Na	K	Fe	Ca	Mg	Cond. $\mu$ S
9.8	n.d.	70.86	6.3	0.24	25.85	2.18	477
9.12	n.d.	113.05	26.75	0.207	96.97	14.54	993
7.3	n.d.	123.1	15.5	0.203	107.5	16	916
9.54	n.d.	169.6	37.6	0.256	292.93	27.9	2260
4.48	n.d.	261.7	14.1	0.337	286.86	61.8	2170
18.86	0.031	167.6	29.4	0.33	292.93	29.09	2220
6.4	n.d.	75.5	13.82	0.335	70.7	13.33	764
4.64	n.d.	55.7	9.41	0.12	46.86	7.75	563
9	n.d.	67.64	11.51	0.244	76.76	11.15	765
47	n.d.	259	16.2	0.275	452.52	96.97	3690
39.34	n.d.	124.3	13.1	0.275	311.11	60.61	2280
30.4	n.d.	256.8	15.4	0.358	389.89	78.78	3170
15.92	n.d.	407	41.4	0.279	329.29	66.66	3590
56.8	n.d.	207	15.6	0.267	466.66	96.97	3480
35.8	n.d.	113.7	10.9	0.28	282.83	54.54	2100
3	n.d.	154.1	15.7	0.276	298.99	53.33	2420
6.16	n.d.	35.52	8.16	0.271	48.48	10.91	461
7.12	n.d.	25.88	5.54	0.321	67.07	16.48	538
10.6	n.d.	72.5	9.99	0.292	130.1	26.66	1045
3.9	n.d.	35.27	8.65	0.292	58.99	12.6	519
8.2	n.d.	50.9	11.82	0.298	50.91	11.15	491
8.61	n.d.	73.4	10.4	0.286	145.45	23.75	1162
38.68	n.d.	67.3	10.3	0.271	222.22	46.06	1695
17.87	n.d.	220.4	21	0.31	222.22	48.48	2390
26.96	n.d.	152.4	18.5	0.421	286.86	58.18	2370
35.2	n.d.	125.1	18.3	0.285	290.9	48.48	2160

TABLA V. 2

**RESULTADOS DE LOS ANALISIS FISICOQUIMICOS**  
**Concentraciones en mg/l**

Clave L	Pozo	pH	T °C	Eh(mV)	Alc.F.	Alc.A.M.	OH	HCO3	CO3	Cr(VI)	CrT	SO4	Cl	SDT	F	DQO	Taninos	NH3
L-27	30	7.65	25.5	303.82	0	314.17	0	383.29	0	0.01	n.d.	16.94	24	440	0.2	—	n.d.	n.d.
L-28	26	7.7	24	310.82	0	310.34	0	378.62	0	0.009	n.d.	13.73	20.5	405.2	0.21	—	n.d.	n.d.
L-29	171	7.7	24	343.82	0	270.11	0	329.53	0	0.006	n.d.	10.26	4.3	600	0.22	—	n.d.	n.d.
L-30	24	7.4	30.3	331.82	0	172.41	0	210.34	0	0.01	0.09	13.89	3.45	315.6	0.27	n.d.	n.d.	n.d.
L-31	23	7.4	23	287.82	0	241.37	0	294.48	0	0.005	n.d.	12.63	4.1	475.4	0.22	—	n.d.	n.d.
L-32	170	7.65	30	274.82	0	155.17	0	189.31	0	0.016	0.12	13.05	3.15	419.2	0.26	n.d.	n.d.	n.d.
L-33	165	7.9	28	349.82	0	195.4	0	238.39	0	0.013	n.d.	17.05	4.3	356.2	0.26	n.d.	n.d.	n.d.
L-34	160	7.45	19	148.36	0	193.48	0	236.05	0	n.d.	n.d.	9.52	4.5	520.4	0.215	n.d.	0.68	n.d.
L-35	79	7.2	25	297.36	0	231.8	0	282.79	0	0.005	n.d.	12	4.2	333.2	0.24	—	n.d.	n.d.
L-36	259	7.3	24.5	341.36	0	226.05	0	275.78	0	0.005	n.d.	19.73	11.1	428.6	0.24	n.d.	n.d.	n.d.
L-37	864	7.65	25.5	314.36	0	149.42	0	182.29	0	0.005	n.d.	9.63	4.4	347.6	0.26	—	n.d.	n.d.
L-38	338	7.35	24.5	338	0	231.8	0	282.79	0	n.d.	n.d.	15.52	5.2	534.8	0.26	—	n.d.	n.d.
L-39	339	6.9	25	273.36	0	214.55	0	261.76	0	n.d.	n.d.	17.36	5.1	295.4	0.29	74.8	n.d.	n.d.
L-40	134	7.3	23.5	286.36	0	279.69	0	341.22	0	0.006	n.d.	33	13	494.6	0.29	—	n.d.	n.d.
L-41	La Loza	7.2	21	253.36	0	185.82	0	226.7	0	n.d.	n.d.	42.8	4.7	415.8	0.28	n.d.	n.d.	n.d.
L-42	830	7.1	24.8	276.36	0	210.73	0	257.08	0	0.005	n.d.	18.26	3.8	370.2	0.3	n.d.	n.d.	n.d.
L-43	834	7	21	252.36	0	333.33	0	406.66	0	n.d.	n.d.	78.5	11.5	742.4	0.34	—	n.d.	n.d.
L-44	330	6.9	21	252.36	0	310.34	0	378.62	0	n.d.	n.d.	67	12.3	704.6	0.29	n.d.	n.d.	n.d.
L-45	325	6.85	23	332.46	0	268.29	0	327.2	0	n.d.	n.d.	42.5	15	603.6	0.28	—	n.d.	n.d.
L-46	S/N	7.6	23	254.46	0	187.73	0	229.04	0	n.d.	n.d.	11.73	3.3	326.6	0.3	129.2	n.d.	n.d.
L-47	84	7.7	23.5	252.46	0	245.21	0	299.15	0	0.007	n.d.	13.73	3.6	396.6	0.3	n.d.	n.d.	n.d.
L-48	78	7.65	25	295.46	0	260.53	0	317.85	0	0.008	n.d.	11.6	4.2	353.8	0.23	n.d.	n.d.	n.d.
L-49	76	7.8	25	274.46	0	250.95	0	306.16	0	0.009	n.d.	15.2	3.85	342.2	0.18	—	n.d.	n.d.
L-50	Sta. Julia	7.8	24	286.46	0	273.94	0	334.21	0	0.015	n.d.	5.94	7.7	389.8	0.13	n.d.	n.d.	n.d.
L-51	Providen.	7.9	23.8	263.46	0	300.76	0	366.93	0	0.015	n.d.	7.52	8.9	386.6	0.15	n.d.	n.d.	n.d.

TABLA V. 2

NO3	Cu	Na	K	Fe	Ca	Mg	Cond. $\mu$ S
29.67	0.0156	17.88	1.54	0.143	62.4	48.2	759
13.95	0.0286	21.69	1	0.183	52.72	40.24	659
7.92	0.0223	17.4	0.14	0.205	46.8	34.6	548
2.21	0.0266	34.08	3.37	0.08	23.1	10.53	353
7.53	0.026	19.31	2.08	0.4	43.68	30.88	519
n.d.	0.019	33.13	3.16	0.144	21.84	7.48	338
3.54	0.0193	45.04	6.93	0.205	32.76	11.7	434
n.d.	0.0103	24.07	10.91	0.198	33.54	15.44	397
10.18	0.02	15.97	1.54	0.128	46.8	27.14	507
15.28	0.0183	17.4	5.31	0.142	46.02	29.48	547
4.87	0.019	24.07	0.46	0.137	31.2	11.7	347
6.2	0.0157	24.55	2.08	0.367	42.9	19.63	543
11.29	0.0186	20.26	6.39	0.151	47.26	19.63	495
32.1	0.021	28.36	4.77	0.153	74.17	31.41	742
4.43	0.017	15.5	3.05	0.134	47.26	17.45	461
8.86	0.012	21.21	5.85	0.105	44.36	20.94	484
75.28	0.022	58.38	1.54	0.13	103.98	37.52	1050
55.35	0.022	45.52	1	0.167	97.44	31.85	921
35.42	0.026	32.65	2.08	0.171	78.53	27.05	744
5.31	0.026	15.97	0.03	0.452	35.63	21.38	413
6.64	0.03	18.45	n.d.	0.399	42.17	33.16	528
8.86	0.024	19.12	n.d.	0.339	45.08	34.9	551
6.2	0.035	19.4	0.46	0.482	42.9	31.41	515
11.07	0.023	14.35	0.46	0.114	55.26	35.34	591
9.3	0.0165	11.68	0.89	0.127	58.17	41.45	644

TABLA V. 3

**RESULTADOS DE LOS ANALISIS FISICOQUIMICOS**  
**Concentraciones en mg/l**

Clave L	Pozo	pH	T°C	Eh(mV)	Alc.F.	Alc.A.M.	OH	HCO3	CO3	Cr(VI)	CrT	SO4	Cl	SDT	F	DQO	Taninos	NH3
L-52	148	7.5	27.6	333.6	0	220	0	268.4	0	0.014	n.d.	11.57	6	349	0.24	136	n.d.	n.d.
L-53	145	7.65	34.1	378.6	0	186	0	226.92	0	0.01	n.d.	15.72	2.95	333.6	0.275	—	n.d.	n.d.
L-54	411	7.9	26.5	404.6	16	216	0	220.8	19.2	0.009	n.d.	10.52	2.4	340	0.26	24	n.d.	n.d.
L-55	548	7.5	29.2	414.6	0	182	0	222.04	0	0.011	n.d.	16.84	2.95	360	0.315	44	n.d.	n.d.
L-56	149	7.6	32.3	371.6	0	202	0	246.44	0	0.014	n.d.	10.52	2.6	320.8	0.235	—	n.d.	n.d.
L-57	211	7.65	22.2	392.6	0	186	0	226.92	0	0.009	n.d.	10.52	7.4	233.6	0.24	—	n.d.	n.d.
L-58	528	7.2	24.1	448.6	0	256	0	312.32	0	0.007	0.08	23.42	16.5	405.8	0.21	—	n.d.	n.d.
L-59	489	7.45	26.6	170.6	0	228	0	278.16	0	0.019	0.08	18.15	2.75	322.4	0.21	8	n.d.	n.d.
L-60	521	7.1	24	428.6	0	302	0	368.44	0	0.033	0.09	64.5	114	653.4	0.195	12	n.d.	n.d.
L-61	413	7.6	27.3	397.6	0	236	0	287.92	0	0.041	n.d.	15.52	2.6	303.4	0.17	—	n.d.	n.d.
L-62	197	7.9	25.4	386.6	0	168	0	204.96	0	0.04	n.d.	n.d.	2.4	250.8	0.265	20	n.d.	n.d.
L-63	230	7.5	23.9	308.6	0	212	0	258.64	0	0.041	n.d.	n.d.	2.45	331	0.28	4	n.d.	n.d.
L-64	147	7.35	23.5	384.6	0	216	0	263.52	0	0.043	0.08	3.68	3.75	322	0.285	—	n.d.	n.d.
L-65	491	7.7	24.9	331.6	0	206	0	251.32	0	0.041	n.d.	n.d.	2.55	338.4	0.27	76	n.d.	n.d.
L-66	462	7.7	24.8	393.6	16	224	0	230.4	19.2	0.041	n.d.	3.68	3.15	316.4	0.29	—	n.d.	n.d.
L-67	570	7.4	29.5	388.6	0	216	0	263.52	0	n.d.	n.d.	12.89	3.2	364.6	0.42	32	n.d.	n.d.
L-68	454	8.1	30.9	435.6	10	232	0	254.4	12	0.04	n.d.	n.d.	2.1	337.2	0.21	8	n.d.	n.d.
L-69	152	7.7	31.6	386.6	0	196	0	239.12	0	0.046	n.d.	5.26	2.7	315.2	0.33	—	n.d.	n.d.
L-70	475	8.05	31.3	372.6	0	190	0	231.8	0	0.01	0.09	3.68	2.9	331.4	0.235	38.6	n.d.	n.d.
L-71	240	7.6	26	317.6	0	220	0	268.4	0	0.009	n.d.	3.68	2.68	287.4	0.275	—	n.d.	n.d.
L-72	177	7.5	26.8	395.6	0	200	0	244	0	0.01	0.07	5	2.53	456.9	0.24	36	n.d.	n.d.
L-73	408	7.5	23.3	431.6	0	264	0	322.08	0	0.009	n.d.	7.63	27	344.6	0.24	—	n.d.	n.d.
L-74	424	7.65	30.9	435.6	0	240	0	292.8	0	0.01	n.d.	3.68	2.6	321.4	0.225	48	n.d.	n.d.
L-75	SJCV	7.5	25	431.6	0	236	0	287.92	0	n.d.	n.d.	n.d.	2.6	221.6	0.205	32	n.d.	n.d.
L-76	878	7.65	27.2	378.6	0	168	0	204.96	0	0.012	n.d.	n.d.	3.7	247	0.26	48	n.d.	n.d.

TABLA V. 3

NO3	Cu	Na	K	Fe	Ca	Mg	Cond.µS
5.97	0.074	22.46	8.03	0.164	40	19.2	428
1.15	0.076	42.51	10.85	0.381	34.4	5.76	372
4.42	0.088	20.96	6.15	0.411	40	19.2	414
4.6	0.081	34.49	8.41	0.386	32	8.4	370
4.11	0.094	29.48	8.5	0.36	38.8	10.32	398
1.9	0.086	25.97	7.09	0.414	35.2	12.48	404
9.07	0.083	23.47	4.74	0.344	71.2	17.28	557
8.19	0.094	18.45	5.68	0.399	41.6	23.04	44
17.8	0.086	28.98	7.09	0.085	116	39.36	1012
6.99	0.086	20.96	8.5	0.171	41.6	21.36	455
4.6	0.09	22.97	5.21	0.399	32	10.08	328
5.58	0.085	25.47	6.71	0.387	34	18.96	410
5.71	0.085	30.99	7.09	0.399	40	14.16	424
7.7	0.094	24.97	8.97	0.403	34.8	18	416
8.9	0.089	20.96	4.74	0.434	32.8	24.96	430
14.48	0.097	28.48	5.68	0.487	44.4	20.64	487
5.4	0.085	18.96	9.91	0.402	42.4	21.36	444
4.38	0.09	28.28	8.31	0.379	37.6	11.52	378
13.28	0.099	20.46	6.62	0.304	35.2	16.32	384
5.31	0.087	21.46	6.15	0.245	36.8	19.92	418
9.3	0.086	18.96	5.68	0.4	35.2	18.72	392
16.6	0.089	25.97	6.62	0.408	65.2	27.6	588
5.8	0.087	18.45	7.09	0.393	40.8	23.28	453
10	0.086	18.45	6.62	0.4	42.4	24.96	463
8.1	0.088	22.46	7.09	0.239	32	11.04	344

TABLA V. 4  
**RESULTADOS DE LOS ANALISIS FISICOQUIMICOS**  
 Concentraciones en mg/l

Clave L	Pozo	pH	T <sub>OC</sub>	Eh(mV)	Alc.F.	Alc.A.M.	OH	HCO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub>	Cr(VI)	CrT	SO <sub>4</sub>	Cl	SDT	F	DQO	Taninos	NH <sub>3</sub>
L-77	San Ramon	7.15	21.5	448	0	455	0	560.98	0	0.01	0.63	306	550	2151.4	0.26	n.d.	n.d.	n.d.
L-78	Laminad.	7.2	23.3	423	0	249.4	0	308.99	0	3	4.01	66.2	125	747	0.42	48	n.d.	n.d.
L-79	Potrerito	7	21.5	444	0	389.4	0	498.94	0	0.76	0.85	269	255	1393.2	0.37	28	n.d.	n.d.
L-80	Palote	8.3	15.6	402	0	126.87	0	150.7	0	0	n.d.	25.26	8.4	274	0.48	20	n.d.	n.d.
L-81	Baratillo	7.25	15.7	449	0	493.5	0	607.85	0	0	n.d.	111	64	962	0.38	2	n.d.	n.d.
L-82	San Roque	7.4	19.4	433	0	343	0	431.83	0	0	n.d.	35	45	628.4	0.75	12	n.d.	n.d.
L-83	44	7.35	20.6	400	0	344.75	0	420.43	0	0	n.d.	16.94	26.5	598	0.93	8	n.d.	n.d.
L-84	Lomeruno	7.1	22.3	407	0	310.62	0	377.37	0	0	n.d.	30	10	459.8	0.43	22	n.d.	n.d.
L-85	R.Medina	7.7	23.4	444	0	193.4	0	290.6	0	0	n.d.	21.15	6.25	438.2	0.39	10	n.d.	n.d.
L-86	Cartonera	7.25	23.2	387	0	266.8	0	324.19	0	9.8	13	50.2	32	593.6	0.48	12	n.d.	n.d.
L-87	Buenavist	7.45	25.5	406	0	171.5	0	264.67	0	0.23	0.3	27.86	7.4	434.4	0.98	19.23	n.d.	n.d.
L-88	Rubens	7.2	18.9	385	0	446.25	0	553.4	0	0	n.d.	68.8	43	838.4	0.73	11.54	n.d.	n.d.
L-89	Km14	7.1	25	411	0	280	0	340.65	0	0.45	0.6	71.33	35	591	0.37	1.92	n.d.	n.d.
L-90	PC-20	7.4	23.1	419	0	266.87	0	327.98	0	0	n.d.	18.73	3.9	371.6	0.49	n.d.	n.d.	n.d.
L-91	Q.Noriega	7.4	18.9	416	0	301.87	0	371.04	0	0	n.d.	54	82	634.6	0.56	5.77	n.d.	n.d.
L-92	RVPG	6.8	18.6	309	0	365.75	0	449.55	0	0	n.d.	24.53	9.4	528.6	0.54	3.86	n.d.	n.d.
L-93	El Rio	7	16.7	420	0	598.5	0	728.15	0	0	n.d.	88	52	926.8	0.92	15.44	n.d.	n.d.
L-94	El Seco	7.4	25.1	373	0	227.5	0	272.26	0	0	n.d.	20.52	3.9	397	0.6	7.72	n.d.	n.d.
L-95	El Raton	7.35	23.2	392	0	196	0	292.53	0	0.05	0.07	38.83	54	448.4	0.58	9.95	n.d.	n.d.
L-96	T.V.Des.	6.18			0	98.61	0	120.3	0	0	73.2	1645	825	484.5	0.64	981.17	8.8	13.5
L-97	29	7.4	22.5	485	0	325.5	0	396.37	0	0	n.d.	21.47	23	328.1	0.51	41.8	n.d.	n.d.
L-98	445	7.3	19.2	407	0	350	0	434.36	0	0	n.d.	26.4	6.2	506	0.72	17.92	n.d.	n.d.
L-99	Q.C.Des.	8.08			67.47	747.36	0	734.9	80.96	0	0.17	298	800	525.4	0.75	89.56	5.8	36

TABLA V. 4

NO3	Cu	Na	K	Fe	Ca	Mg	Cond. $\mu$ S
6.68	0.018	226	25.53	0.258	368.83	50.64	2960
12.68	0.022	80	28.52	0.18	100.98	17.82	1087
2	0.027	163.5	23.44	0.258	209.04	41	1989
0.65	0.022	9.65	4.43	0.99	38.19	7.84	284
16.68	0.032	70.29	12.06	0.254	167.33	46.43	1340
1.98	0.021	73.36	35.51	0.12	72.03	8.16	763
1.72	0.02	56.11	10.94	0.23	83.62	7.85	692
3.36	0.011	43.21	6.36	0.246	82.06	18.16	655
2.56	0.018	56.63	2.49	0.204	40.3	6.65	462
18.56	0.027	66.04	26.53	0.19	70.29	10.09	782
0.8	0.021	69.02	10.94	0.38	36.77	3.32	461
6.02	0.015	133.5	41.49	0.198	69	11.18	1052
4.96	0.016	74.18	21.12	0.17	79.08	11.78	810
0.4	0.015	30.82	3.41	0.184	64.48	19.94	514
0.86	0.014	40.2	6.08	0.298	92.07	19.9	778
4.88	0.012	84.4	16.03	0.566	69.34	11.15	755
6.56	0.017	176	28.03	0.174	112.56	14.77	1414
0.86	0.021	56.11	13.49	0.22	45.72	3.31	465
0.8	n.d.	49.2	20.44	0.184	54.77	6.33	543
24.56	0.033	1193.6	49.97	1.348	128.64	94.07	769
6.4	0.05	48.37	36.91	0.232	74.87	15.37	722
9.76	n.d.	69.76	37.5	0.174	79.39	6.33	786

Figura V.1. Diagrama de Piper para los pozos localizados en la zona Sur de la ciudad de León, Gto.

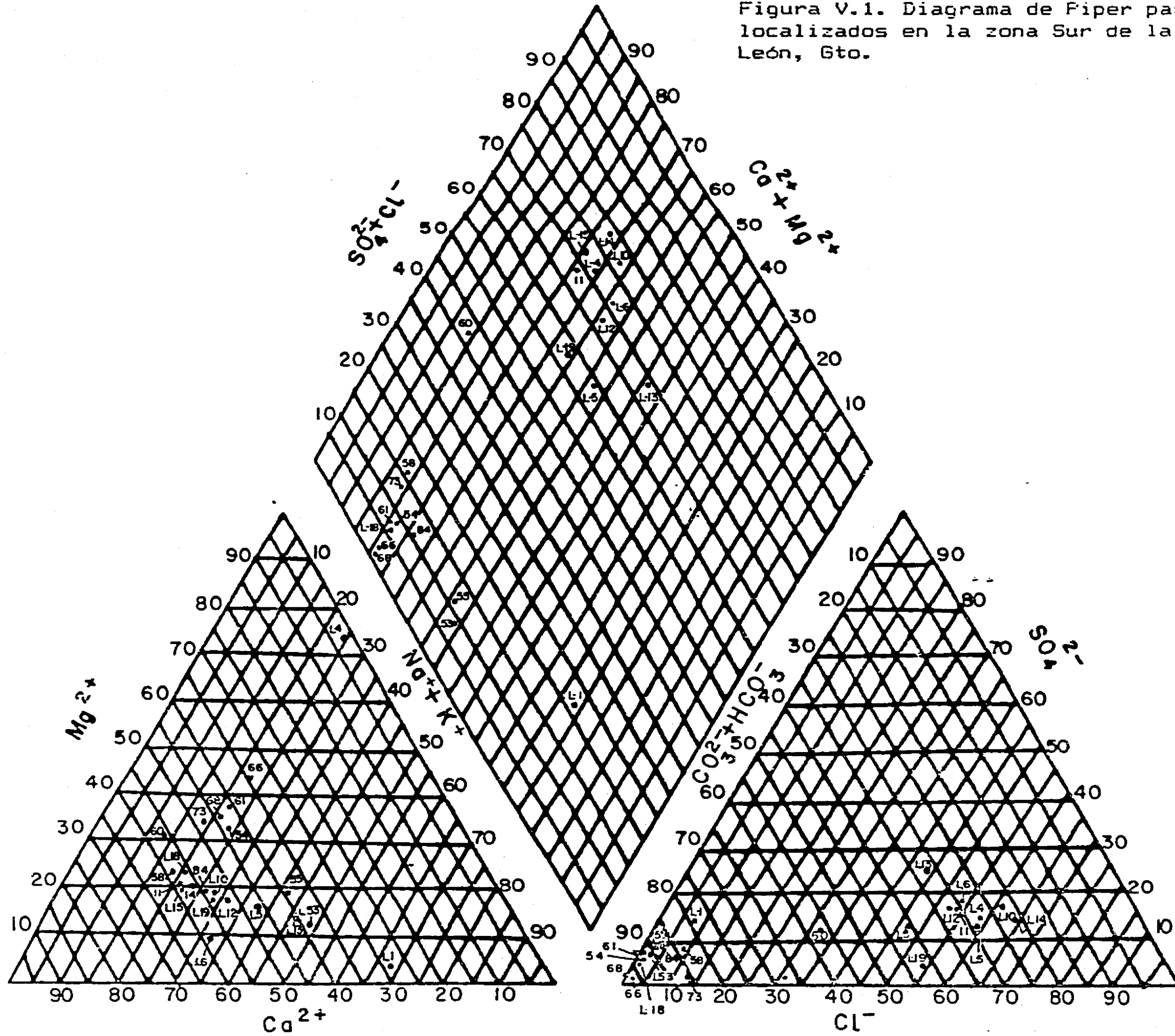




Figura V.2. Diagrama de Piper para los pozos localizados al este de la ciudad de León en dirección a Silao.

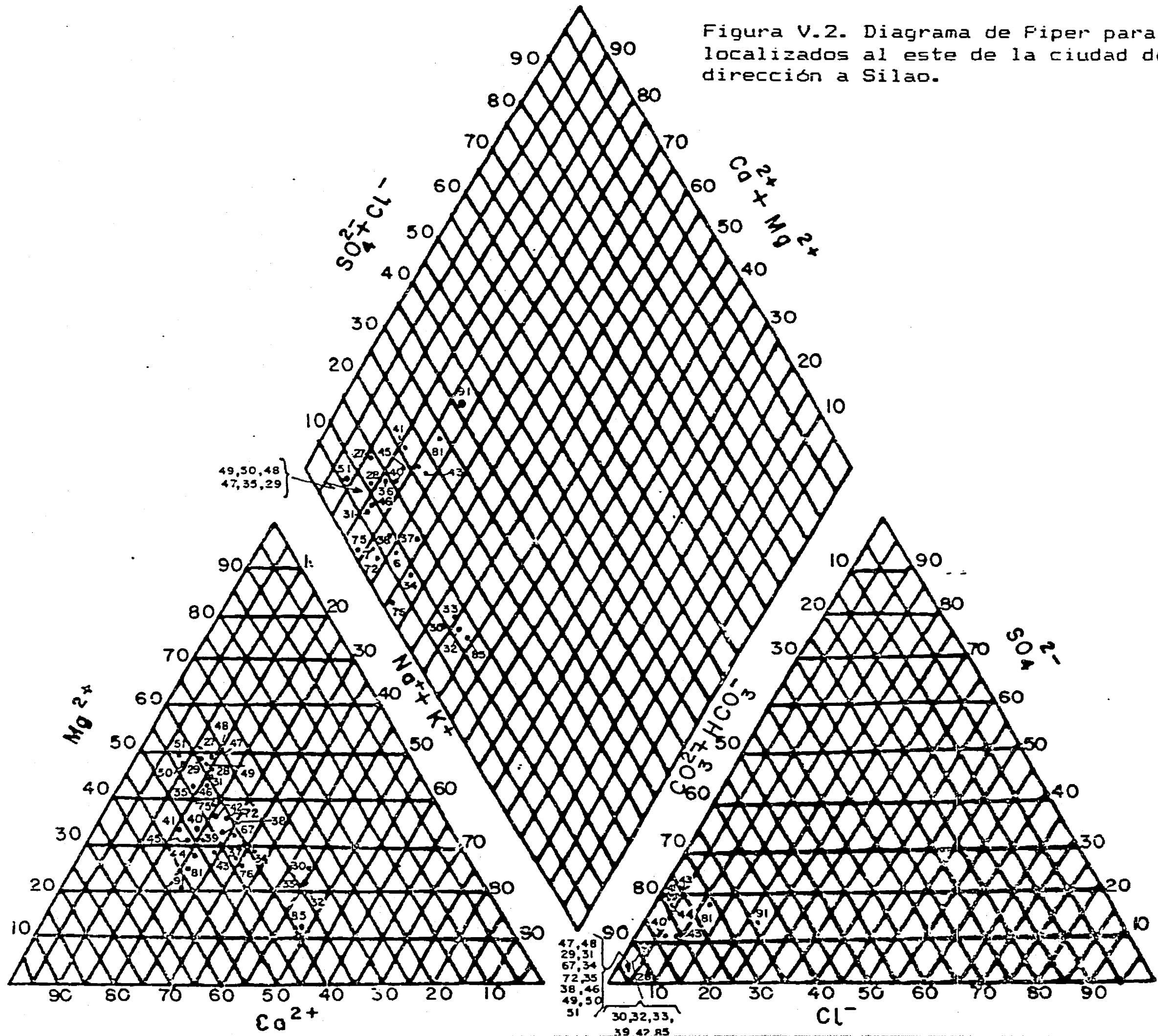


Figura V.3. Diagrama de Piper para los pozos localizados al Sur del Valle de León a partir de Los Ramirez.

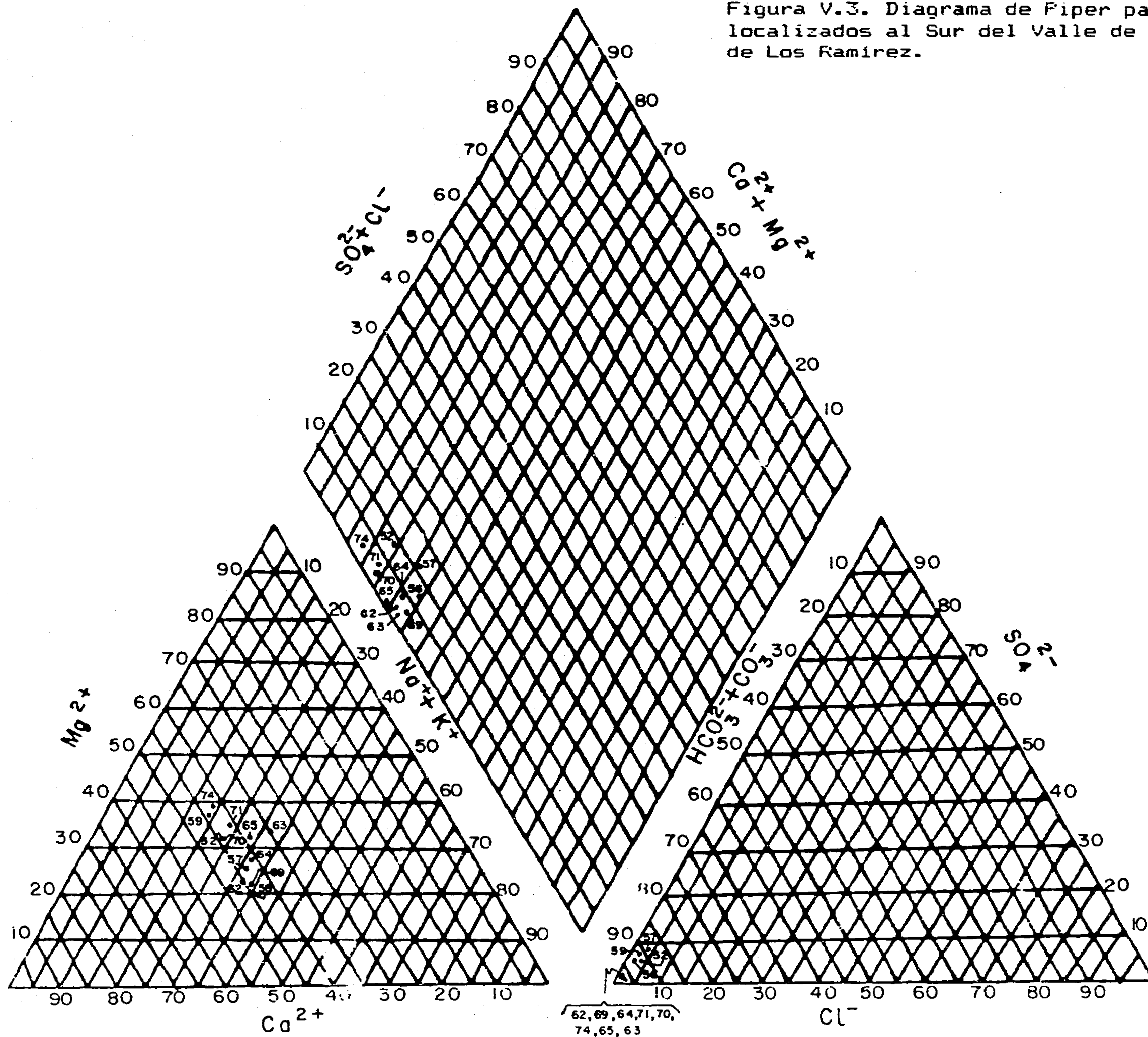
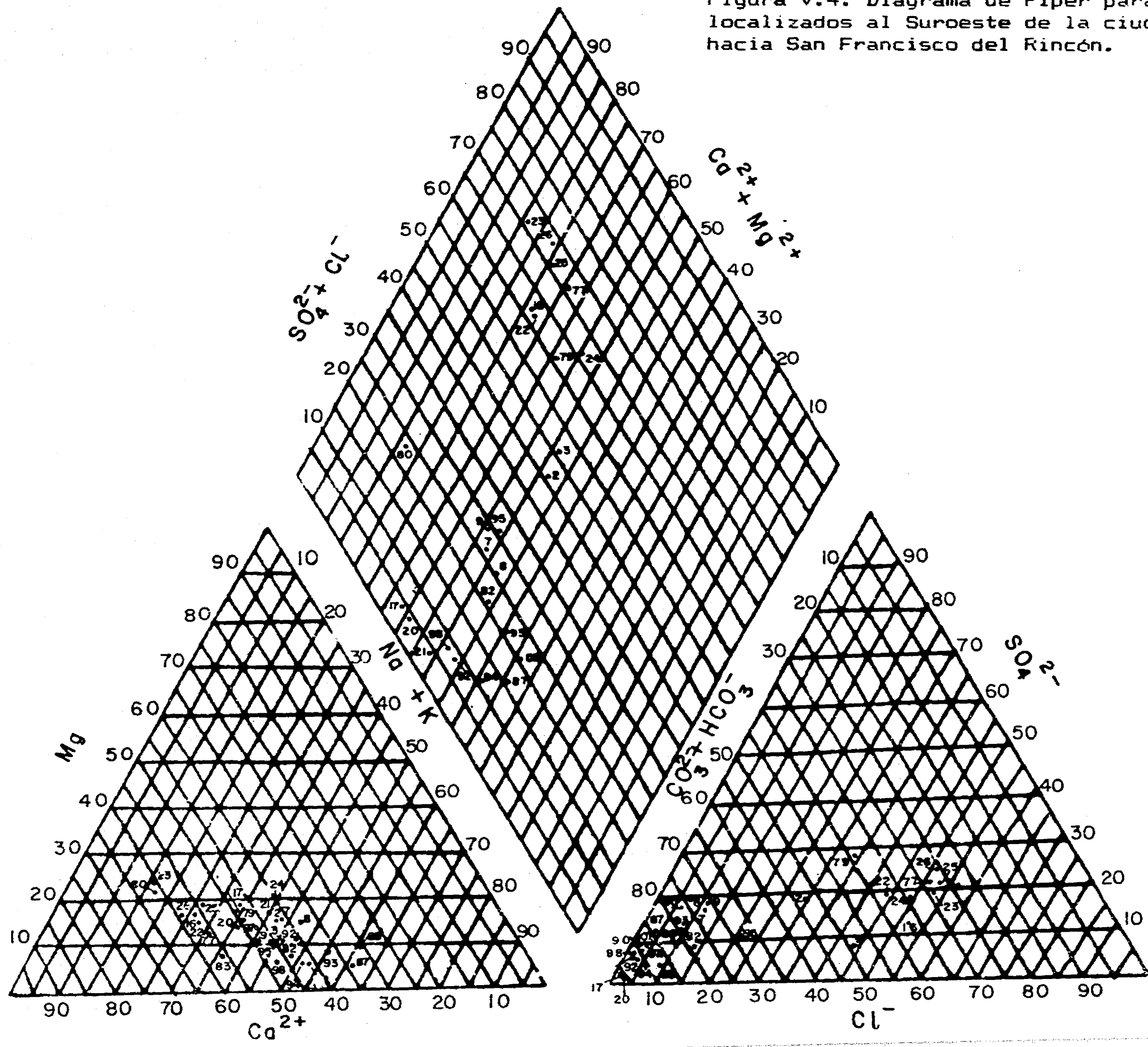


Figura V.4. Diagrama de Fiper para los pozos localizados al Suroeste de la ciudad de León hacia San Francisco del Rincón.



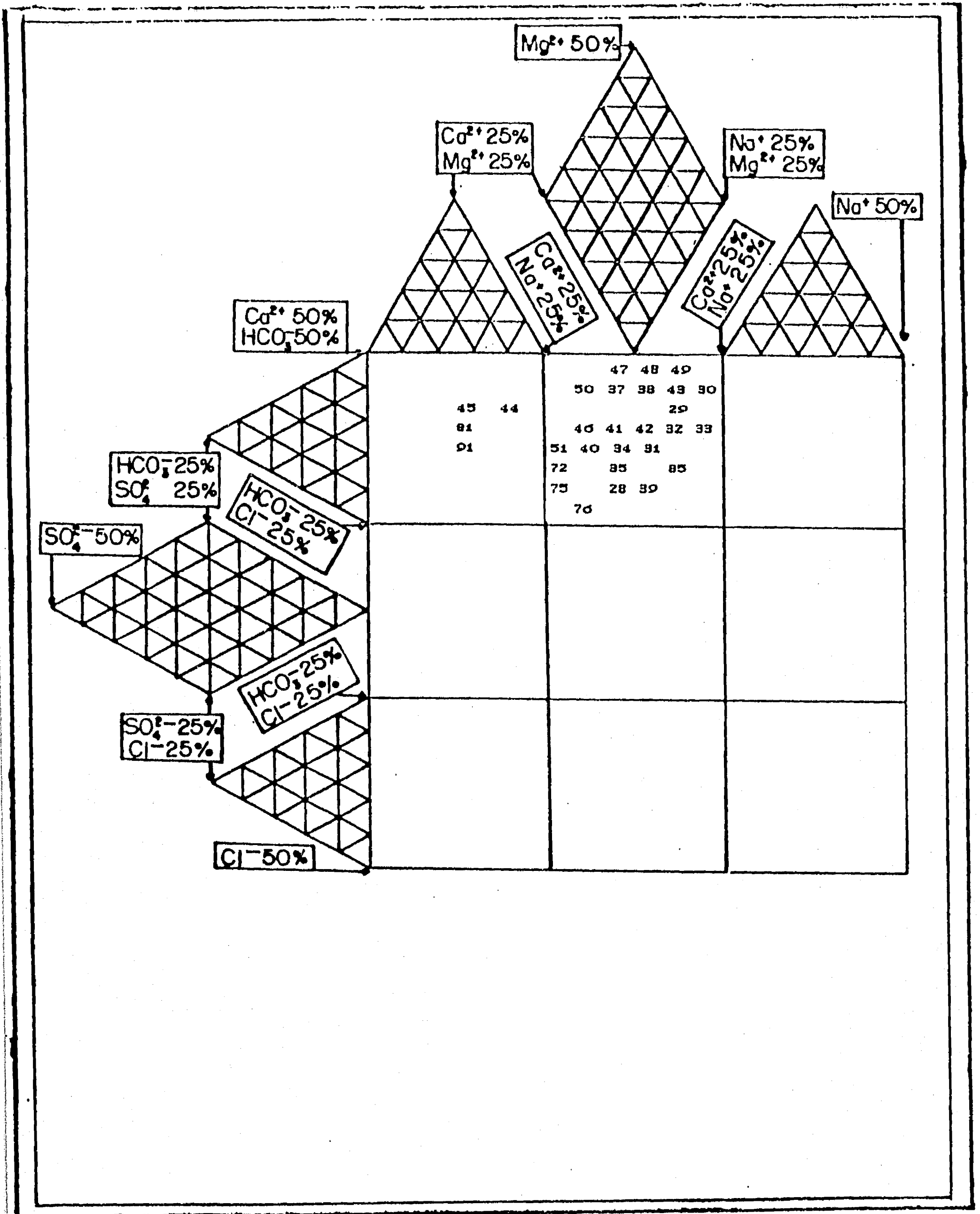


Figura V.5. Diagrama de Durov para los pozos localizados al Este de la ciudad de León en dirección a Silao.

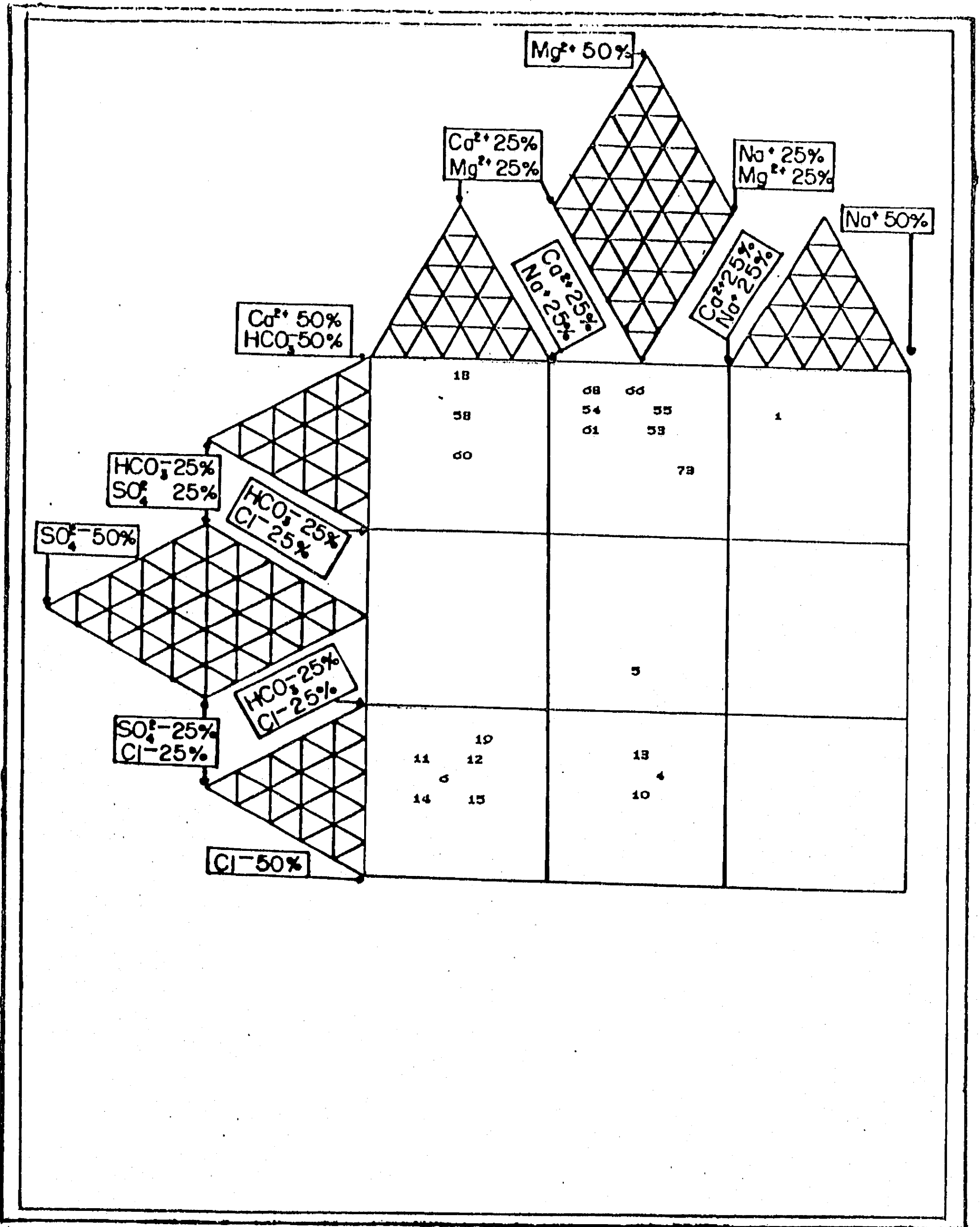


Figura V.6 Diagrama de Durov para los pozos localizados en la zona Sur cerca de la ciudad de León.

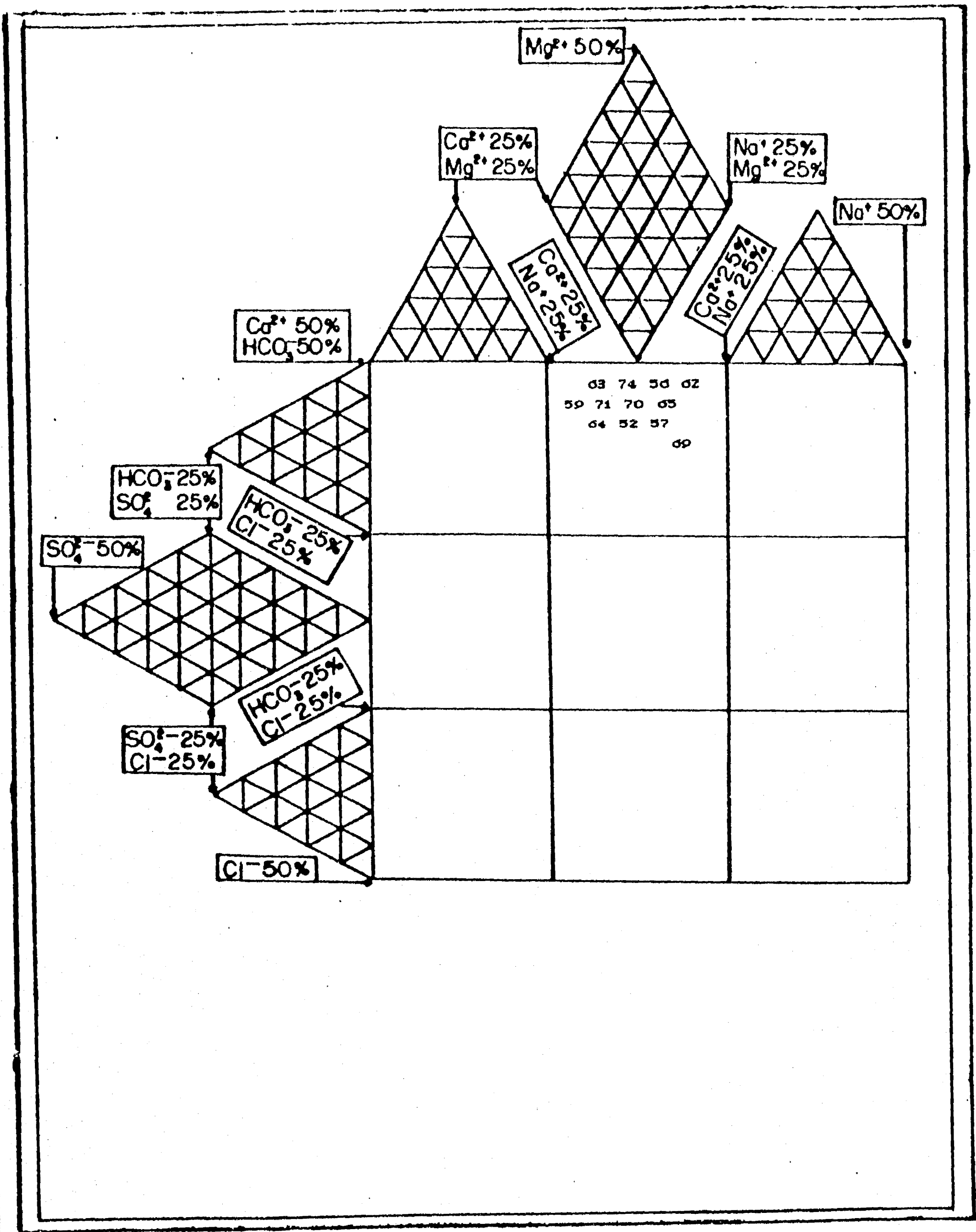


Figura V.7. Diagrama de Durov para los pozos localizados al Sur del Valle de León a partir de Los Ramírez.

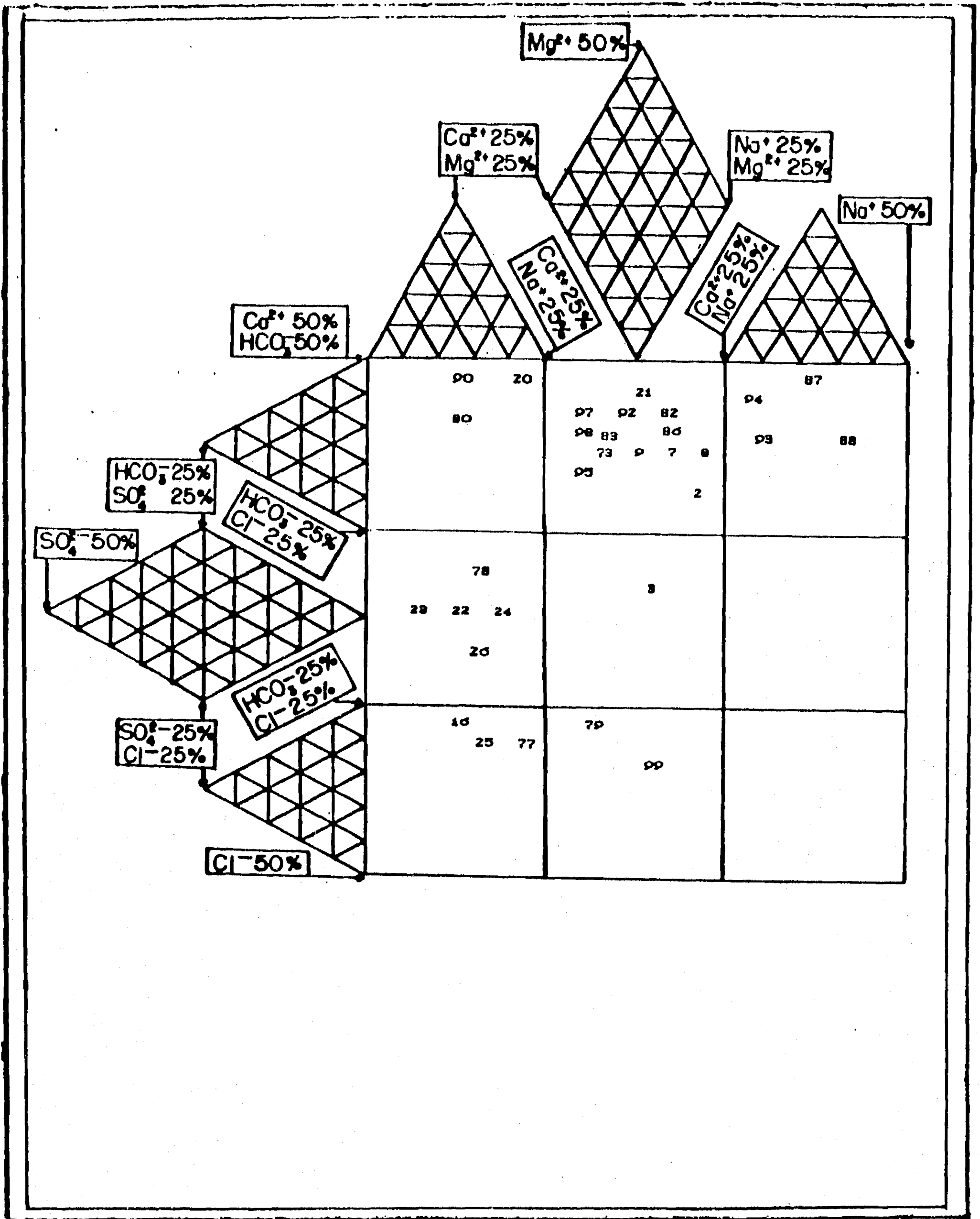


Figura V.8. Diagrama de Durov para los pozos localizados al suroeste de la ciudad de León hacia San Francisco del Rincón.

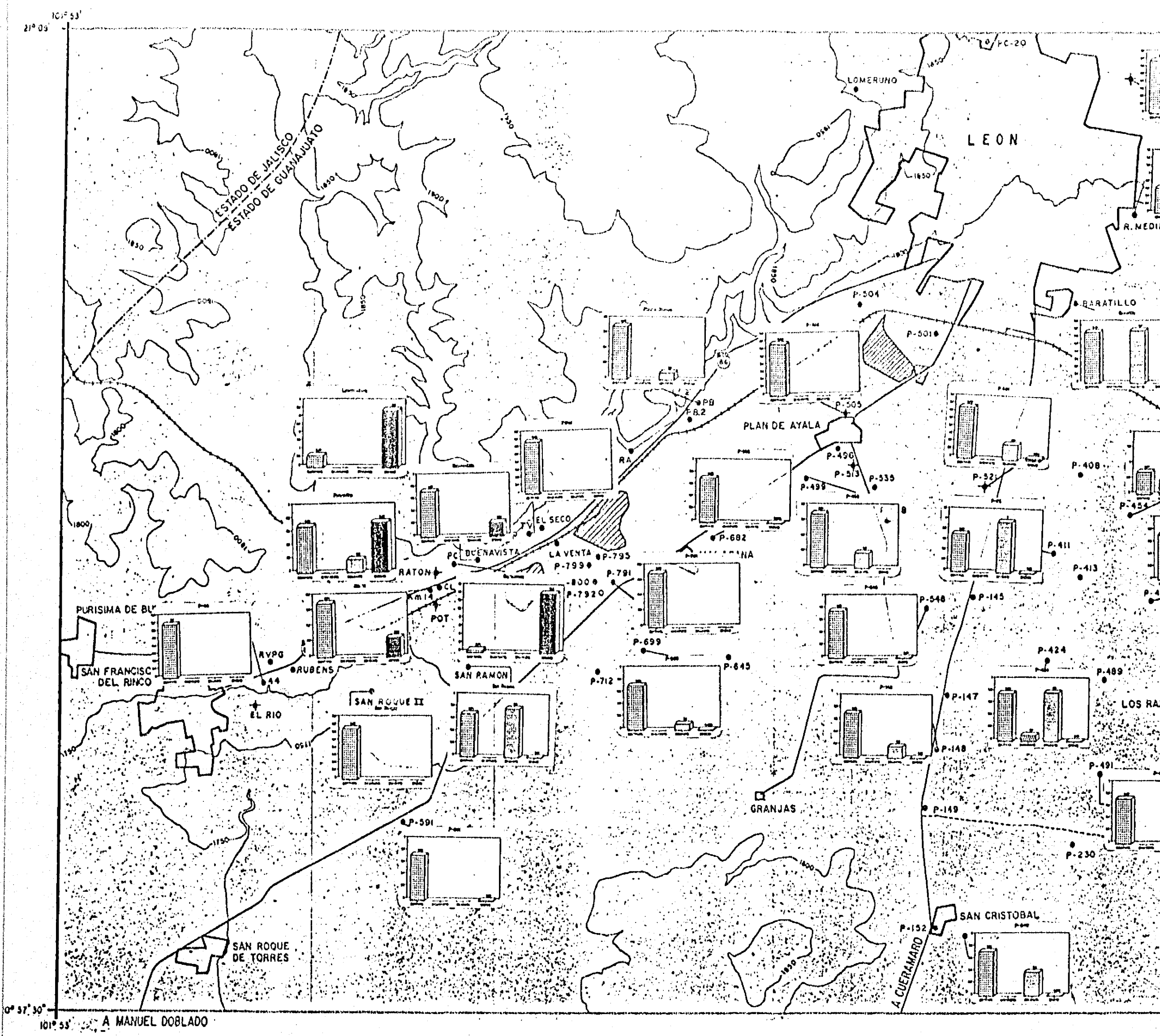
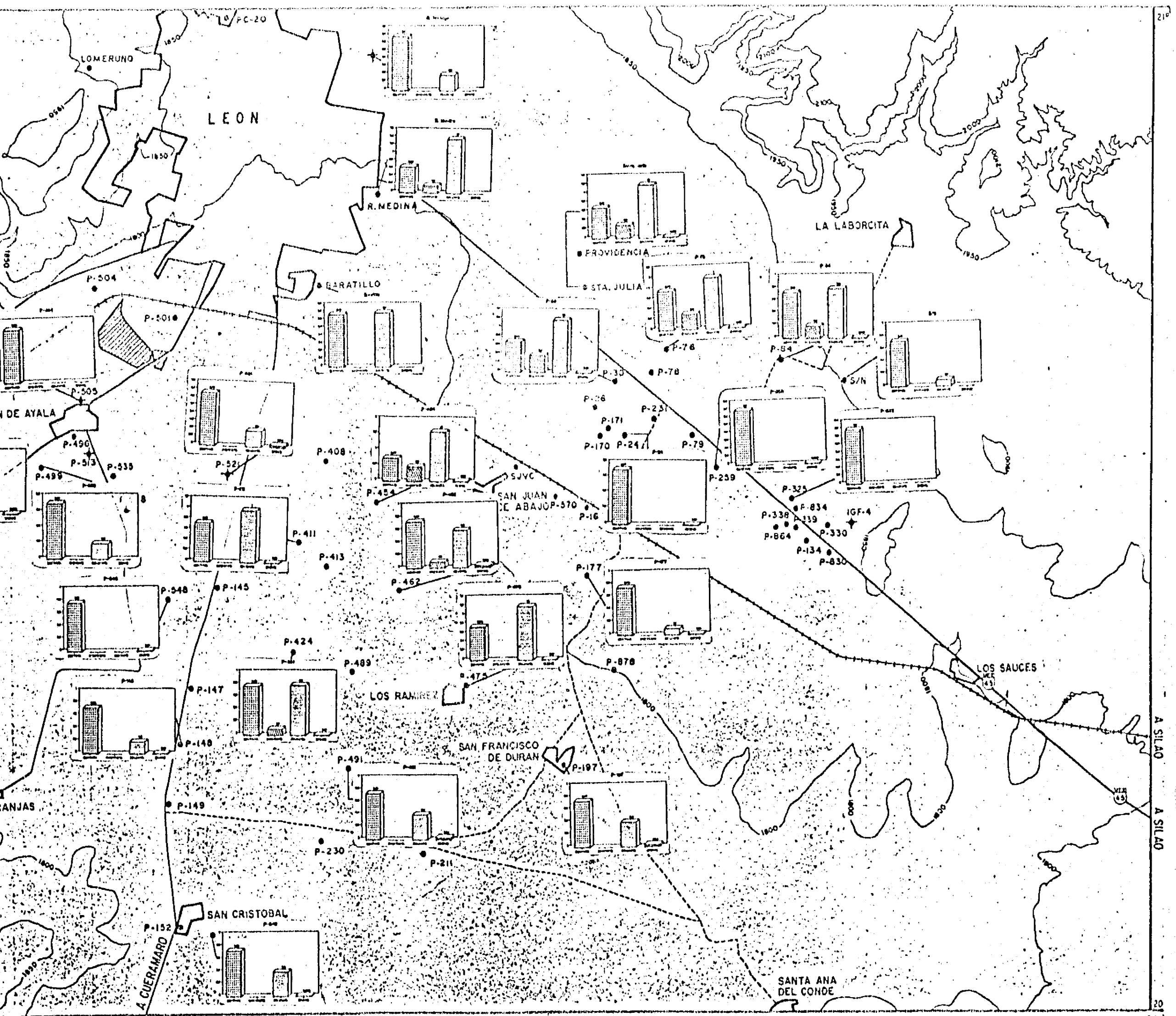


Figura V.9. Indices de Saturación de Goetita, Magnesita y concentración de cromo en mg/l para pozos del área. La gráfica inserta muestra en barras de izquierda a derecha los índices para goetita, magnesita, dolomita, y la concentración de cromo (El índice de saturación de goetita está dividido por el índice de saturación de magnesita).





Gráficas de Saturación de Goetita, Magnesita, Dolomita, Cromo en mg/l para pozos del Valle. Cada gráfica en barras de izquierda a derecha los datos correspondientes a Goetita, magnesita, dolomita, y la concentración de Goetita está dividido entre 10).

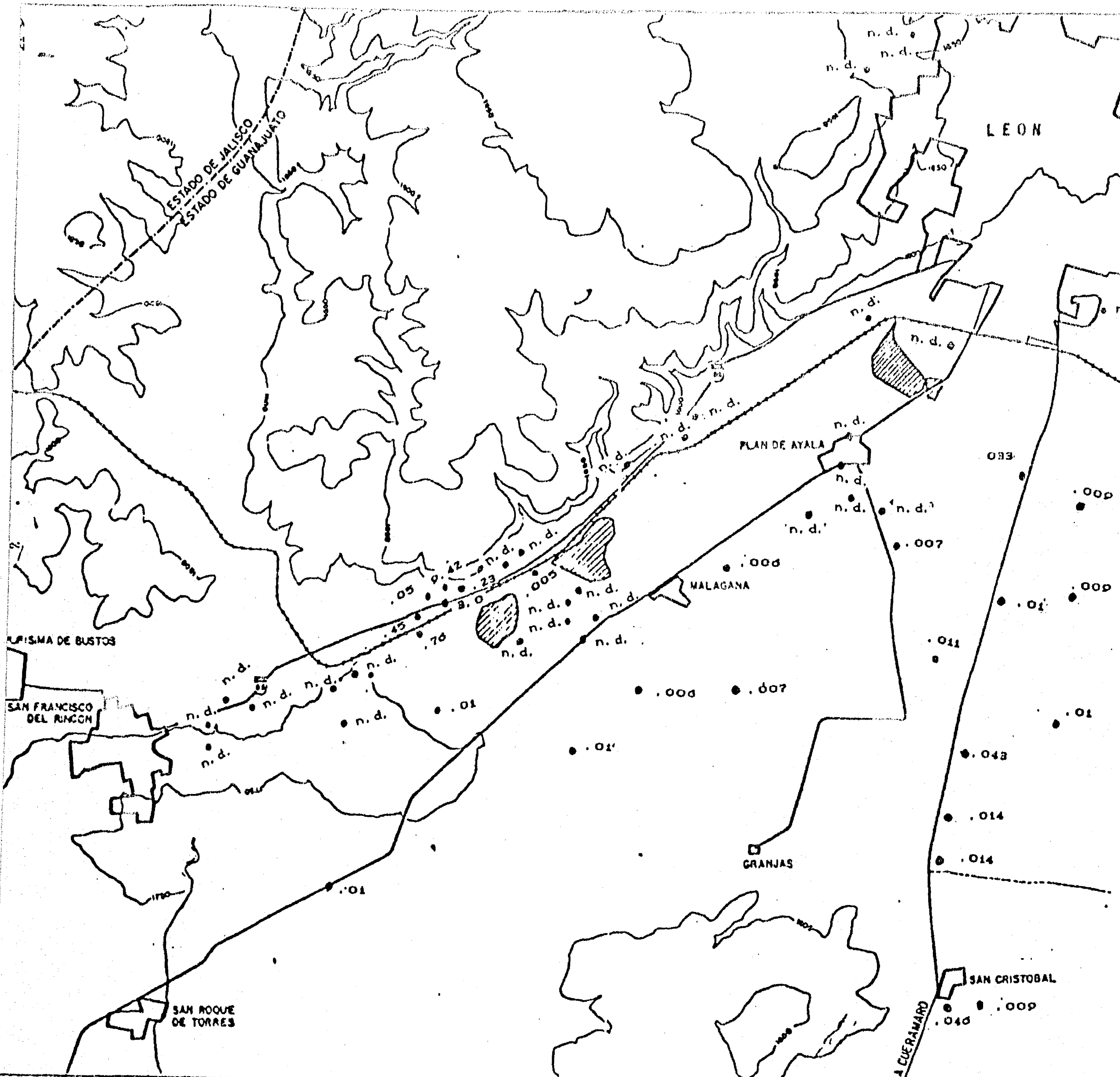


Figura V.10. Concentraciones de Cr(VI) e muestreados en el Valle.



# Cr vs Indices de Saturacion

## Pozos con Mg > 30 mg/l

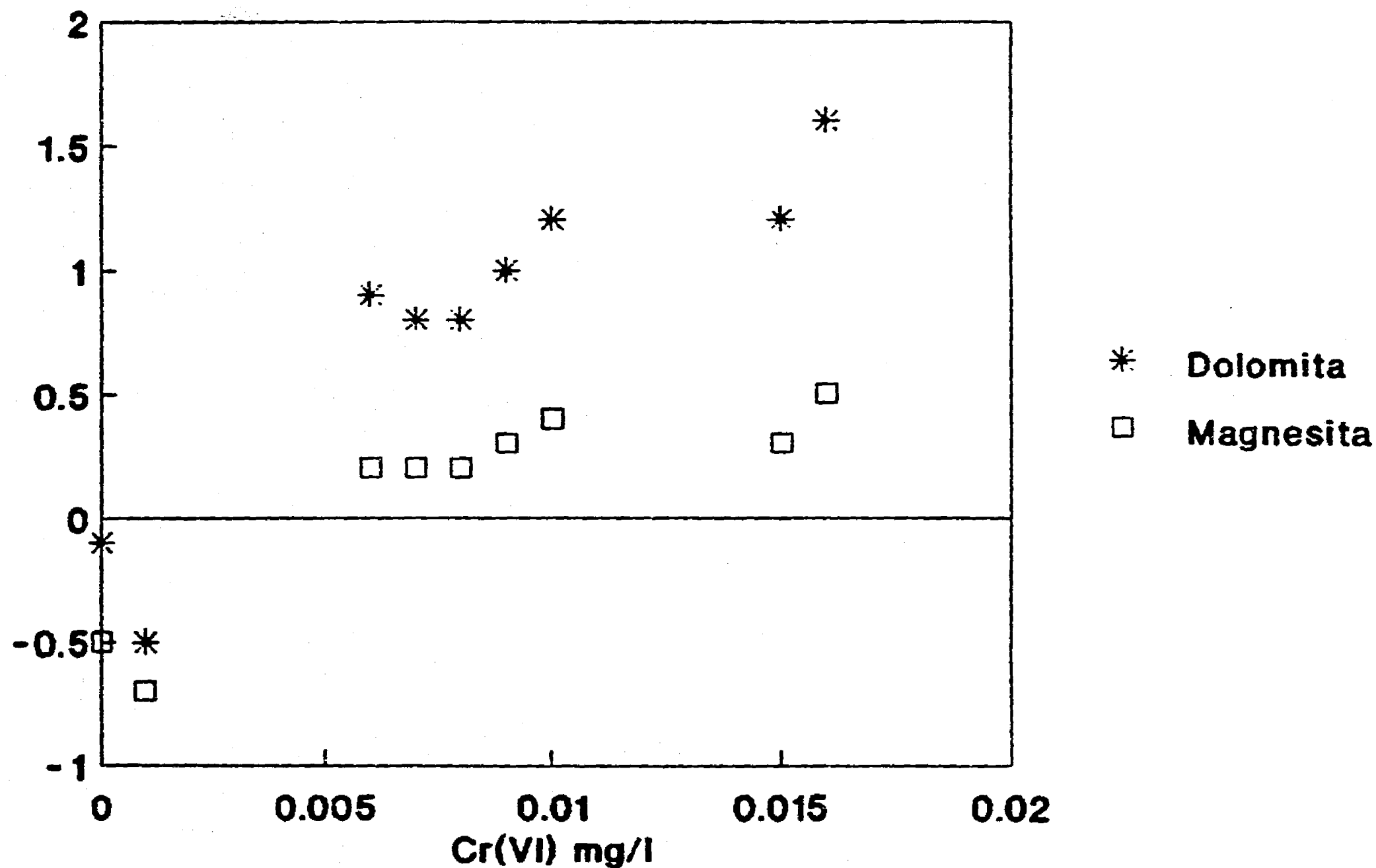


Figura V.12. Concentración de Cr(VI) vs Indices de Saturación de Dolomita y Magnesita para los pozos con concentraciones superiores a 30mg/l de Mg localizados al Este de la ciudad de León rumbo a Silao.

# Cr vs Indices de Saturacion

## Pozos con Mg < 30 mg/l

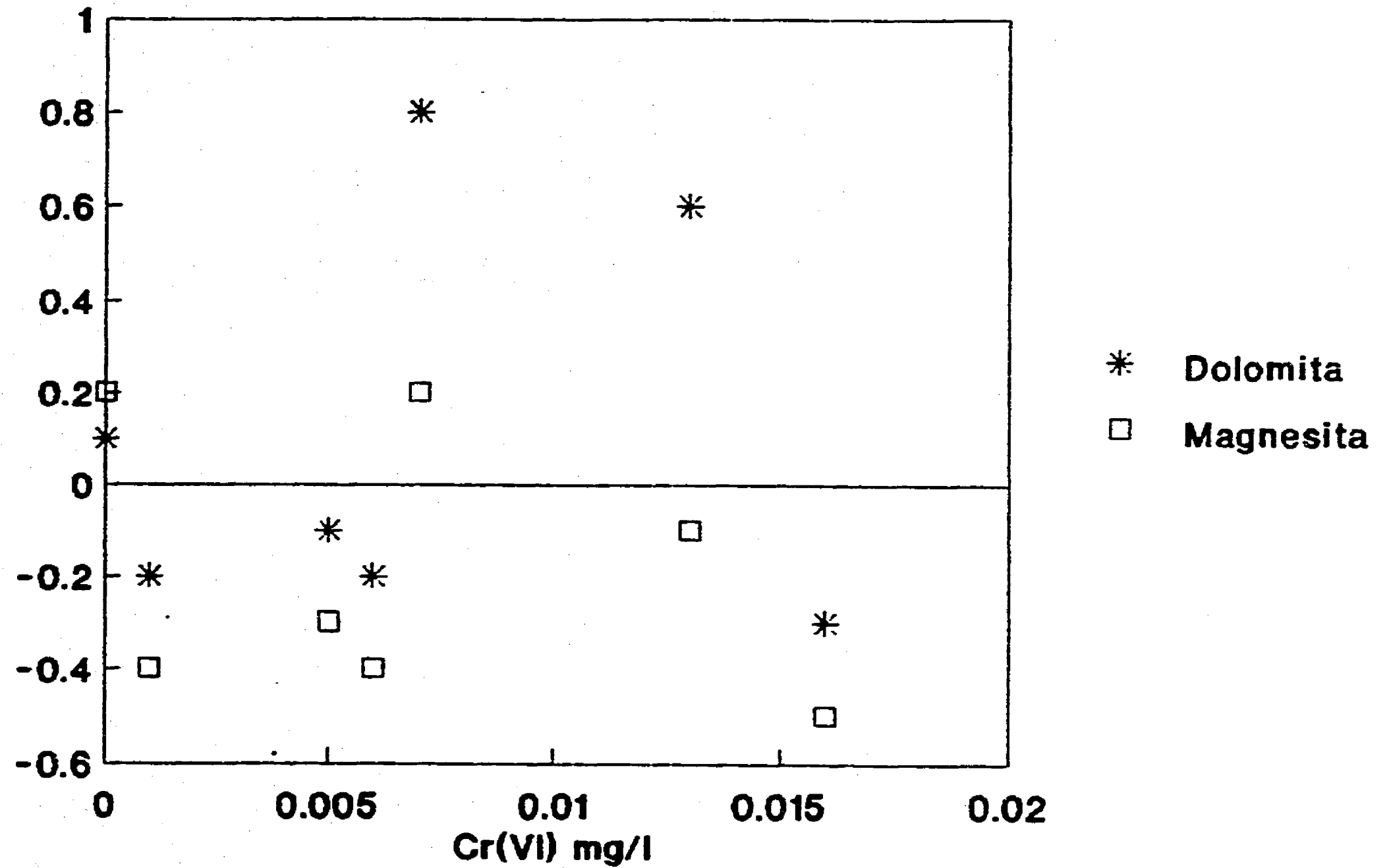


Figura V.13. Concentración de Cr(VI) vs Indices de Saturación de Dolomita y Magnesita para los pozos con concentraciones inferiores a 30mg/l de Mg localizados al Este de la ciudad de León rumbo a Silao.

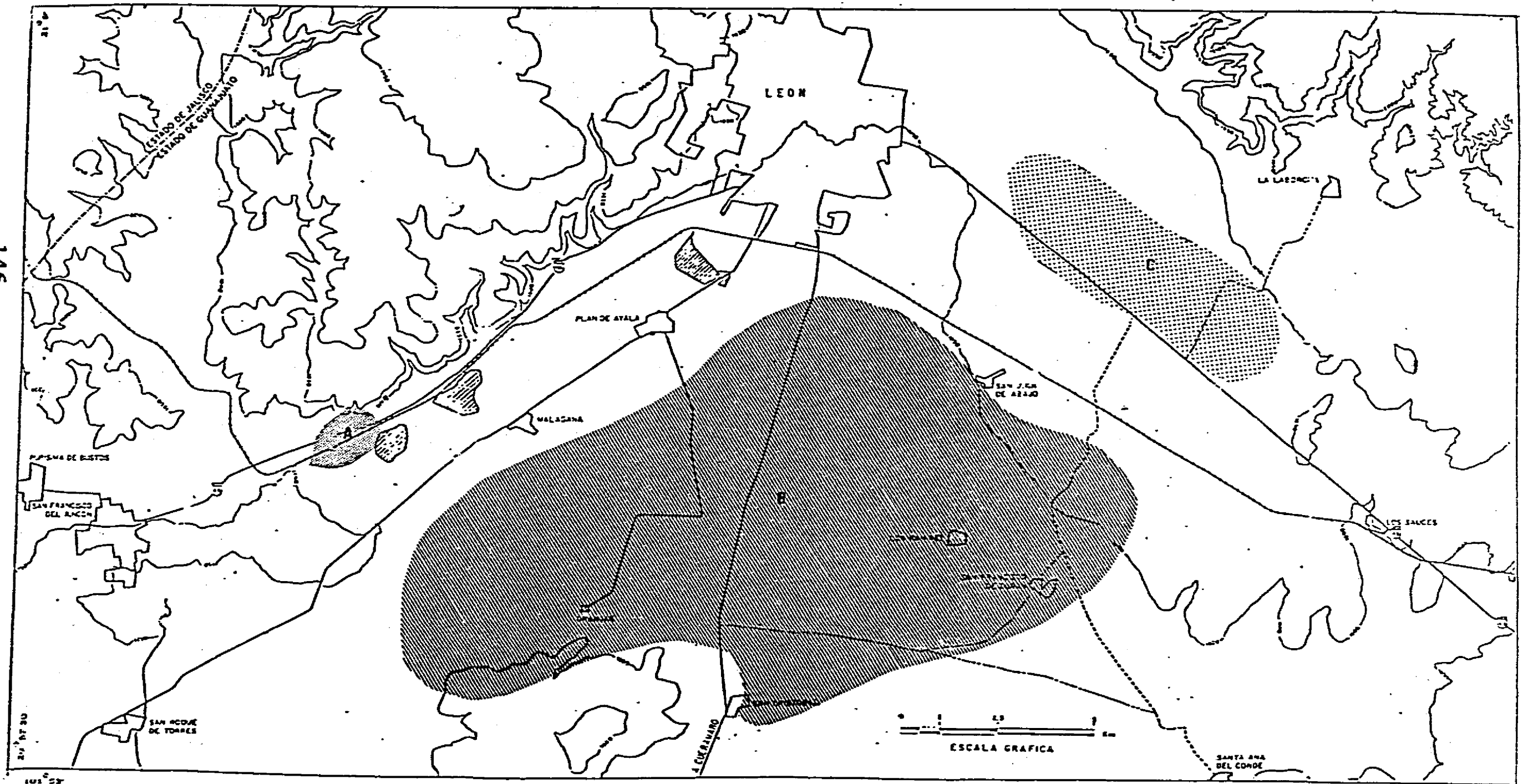


Figura V.14 Zonas con Fuentes Diferentes de la Presencia de Cromo en el Agua subterránea. A) Residuos de Química Central, B) Ladrilleras, C) Rocas Ultramáficas.

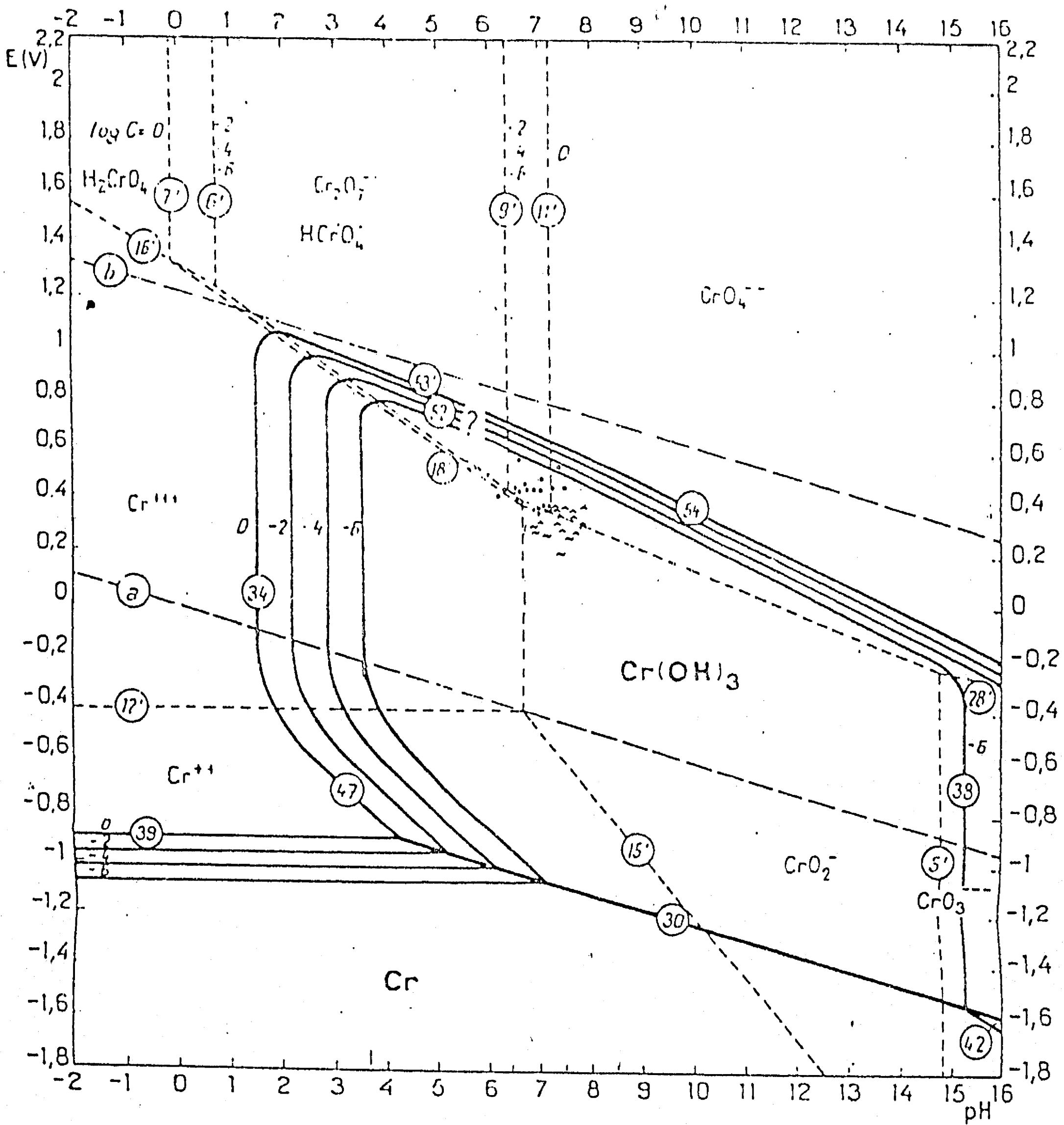
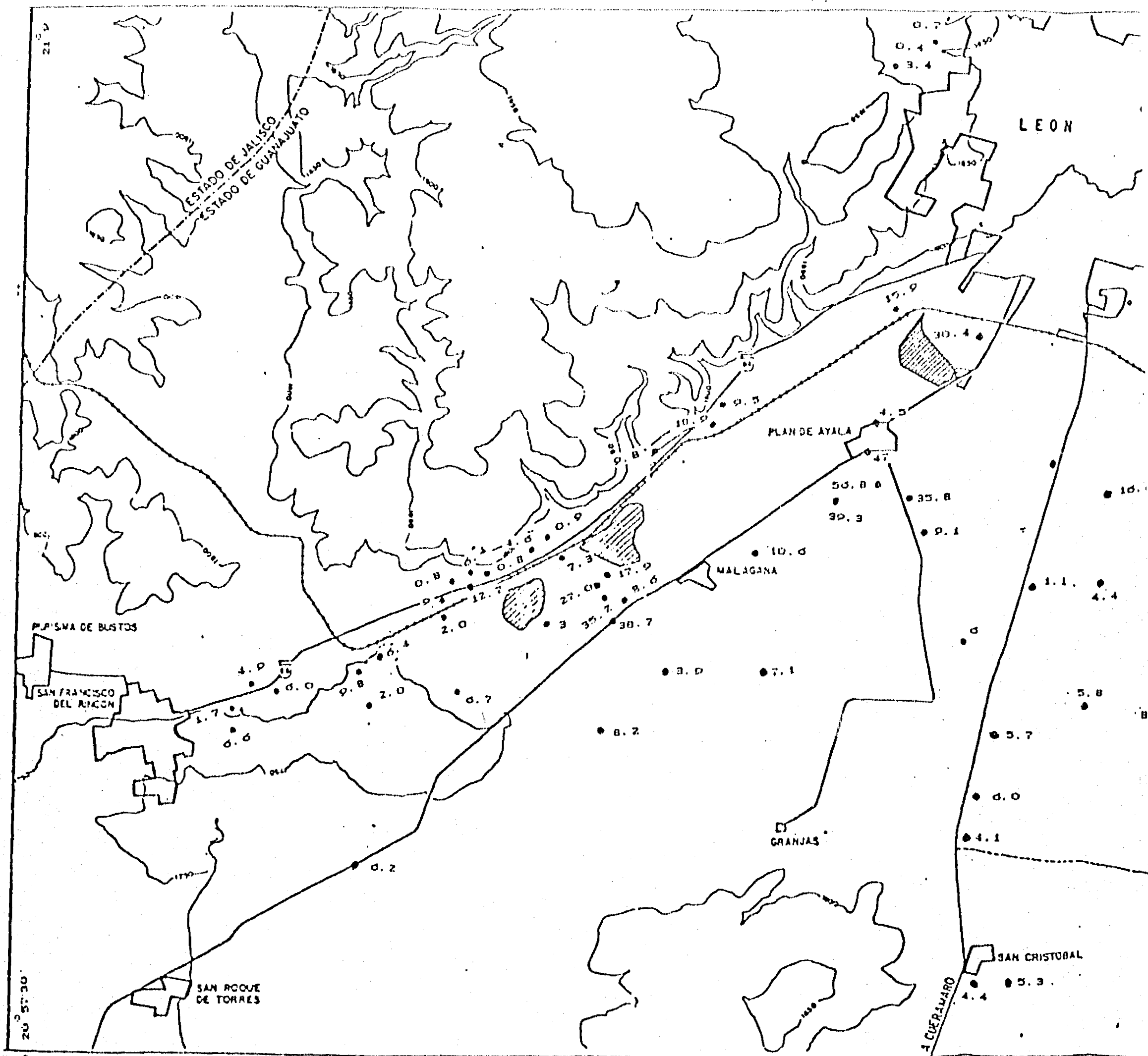


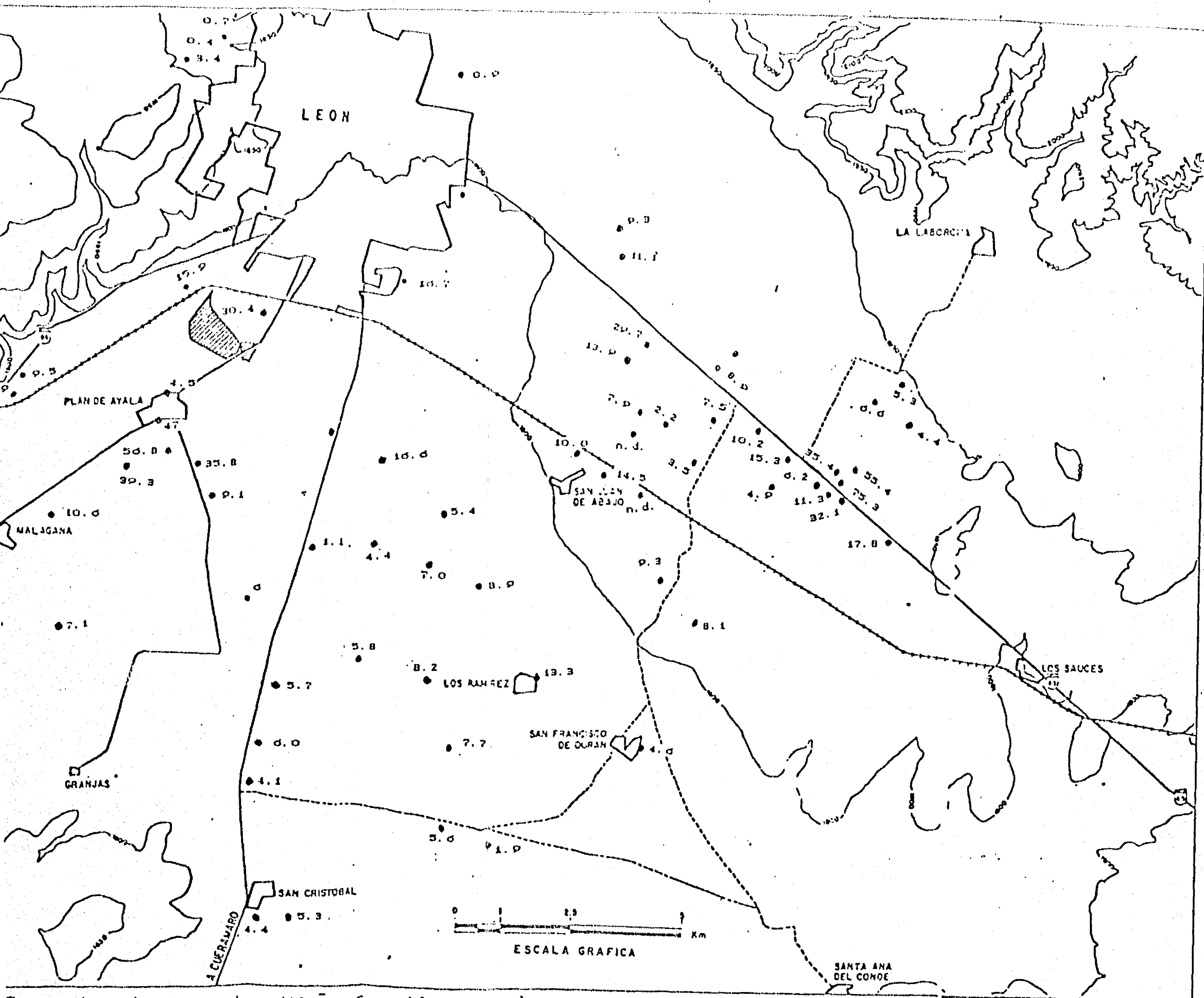
Figura V.15. Diagrama potencial-pH para el cromo con la localización de los pozos muestreados. Los símbolos  $\bullet$  y  $\circ$  representan los pozos con y sin cromo localizados el suroeste de la ciudad hacia San Francisco del Rincón. Los símbolos  $\cdot$  y  $\sim$  representan los pozos con y sin cromo localizados al Este de la ciudad en dirección a Silao.



101 52 A MARCEL DOBLADO

Figura V.16 . Concentraciones de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Cmg/l muestrados en todo el Valle.





Concentraciones de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/l) en los pozos  
 todo el Valle.

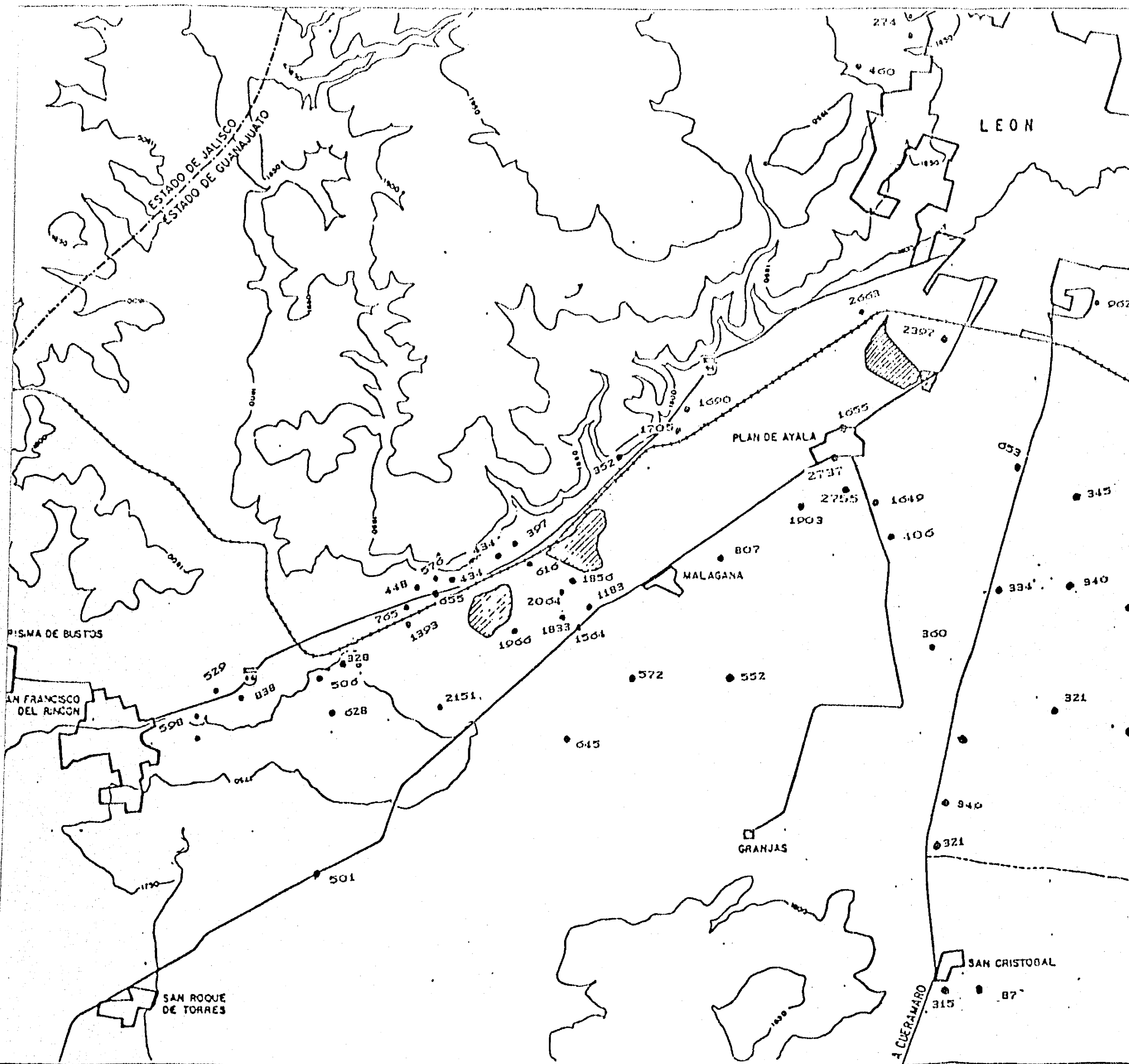


Figura V.17. Concentraciones de Sólidos Disueltos Tota (mg/l) en los pozos muestreados en todo el Valle.



# Curvas de Elucion

Co = 50 mg/l

150

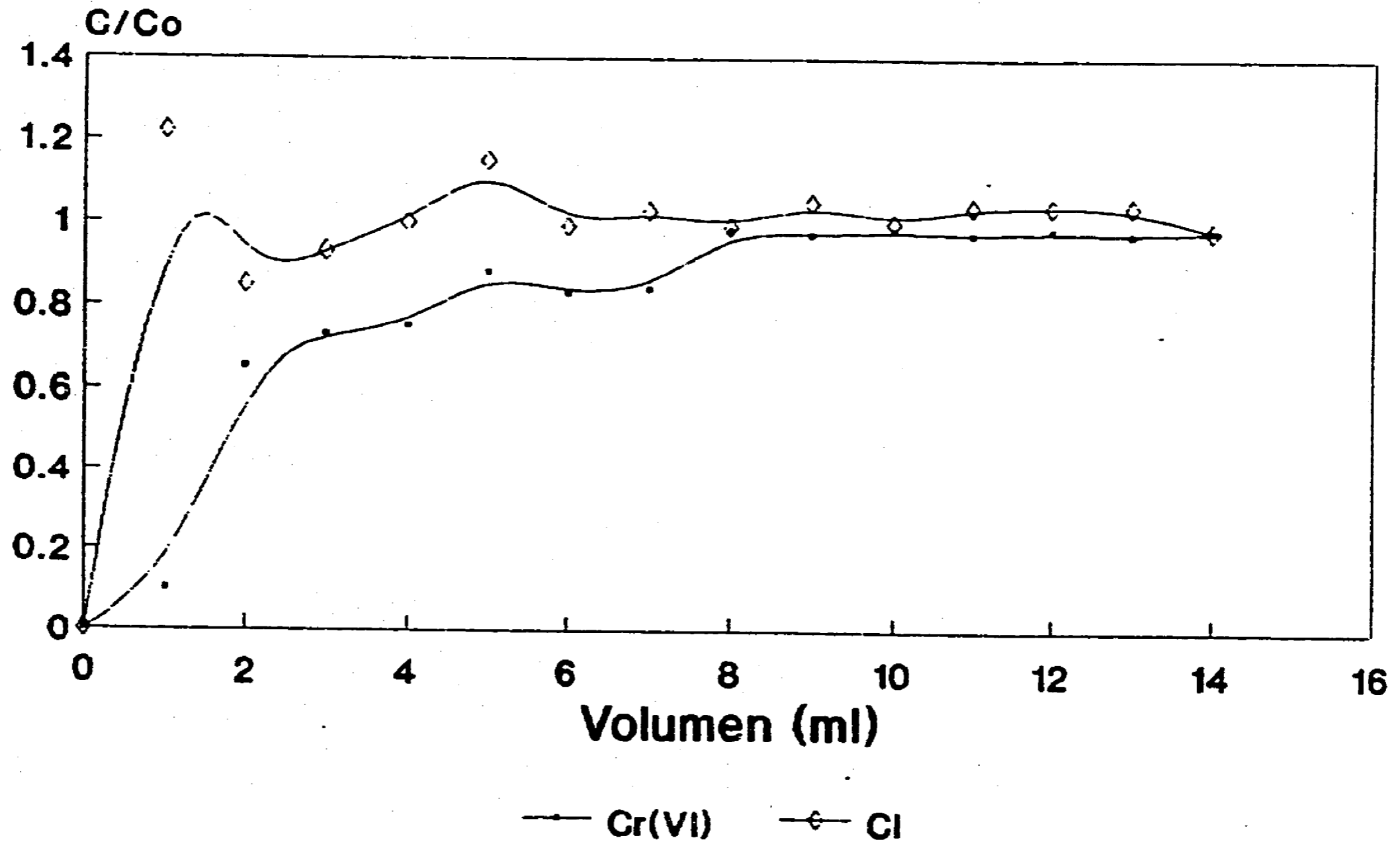


Figura V.18. Curvas de Elución para 50mg/l como concentraciones iniciales de Cr(VI) y Cl<sup>-</sup>. Material obtenido a un lado del cementerio de productos de cromo, caracterizado como limos y arcillas.

# Curva de elucion Cr(VI)

Co=10 mg/l

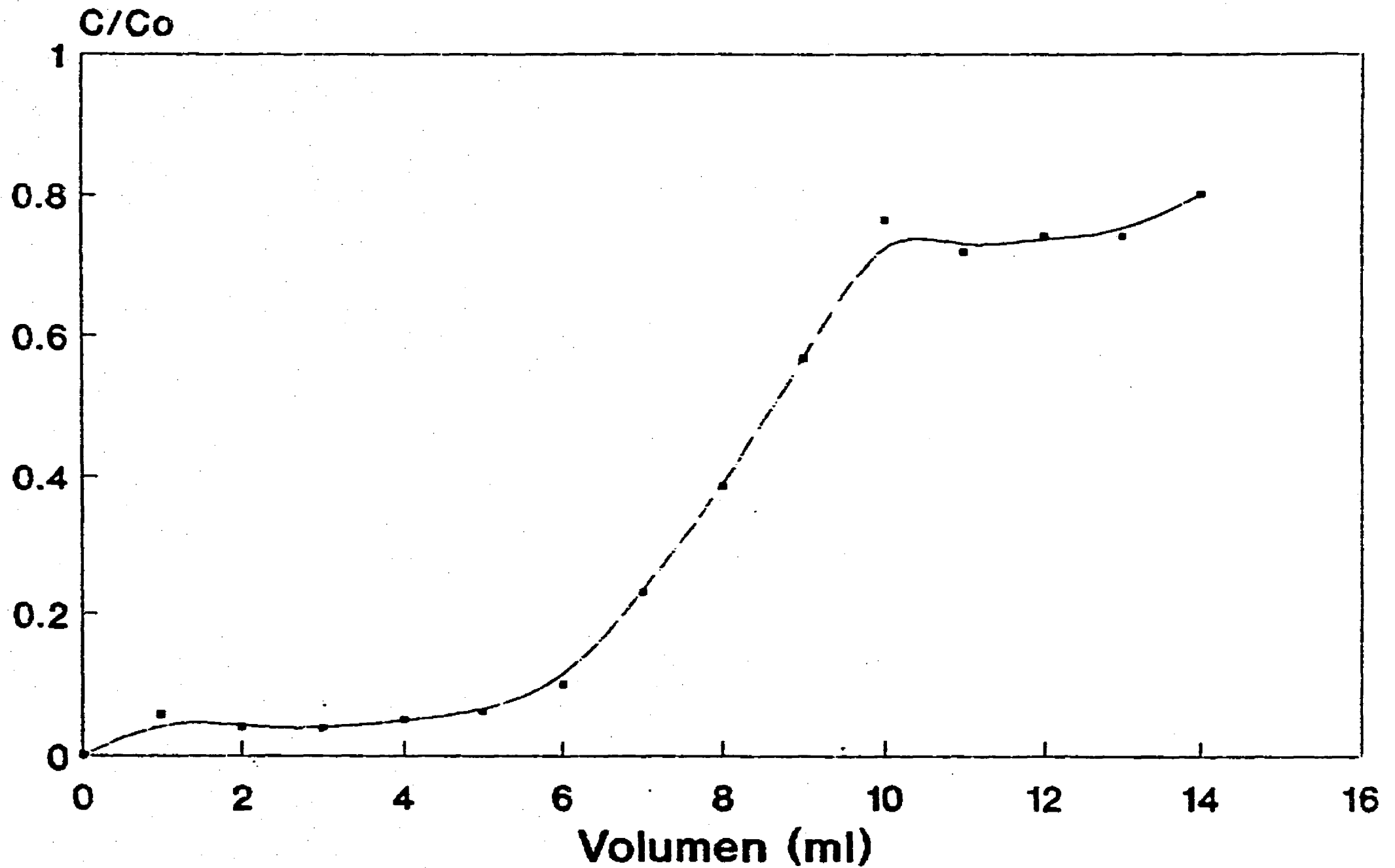


Figura V.19. Curva de Elución para 10mg/l como concentración inicial de Cr(VI). Material obtenido a un lado del cementerio de productos de cromo, caracterizado como limos y arcillas.

# Curva de Elucion Cr(VI) Piezometro 4 Profundidad 3-3.6 m

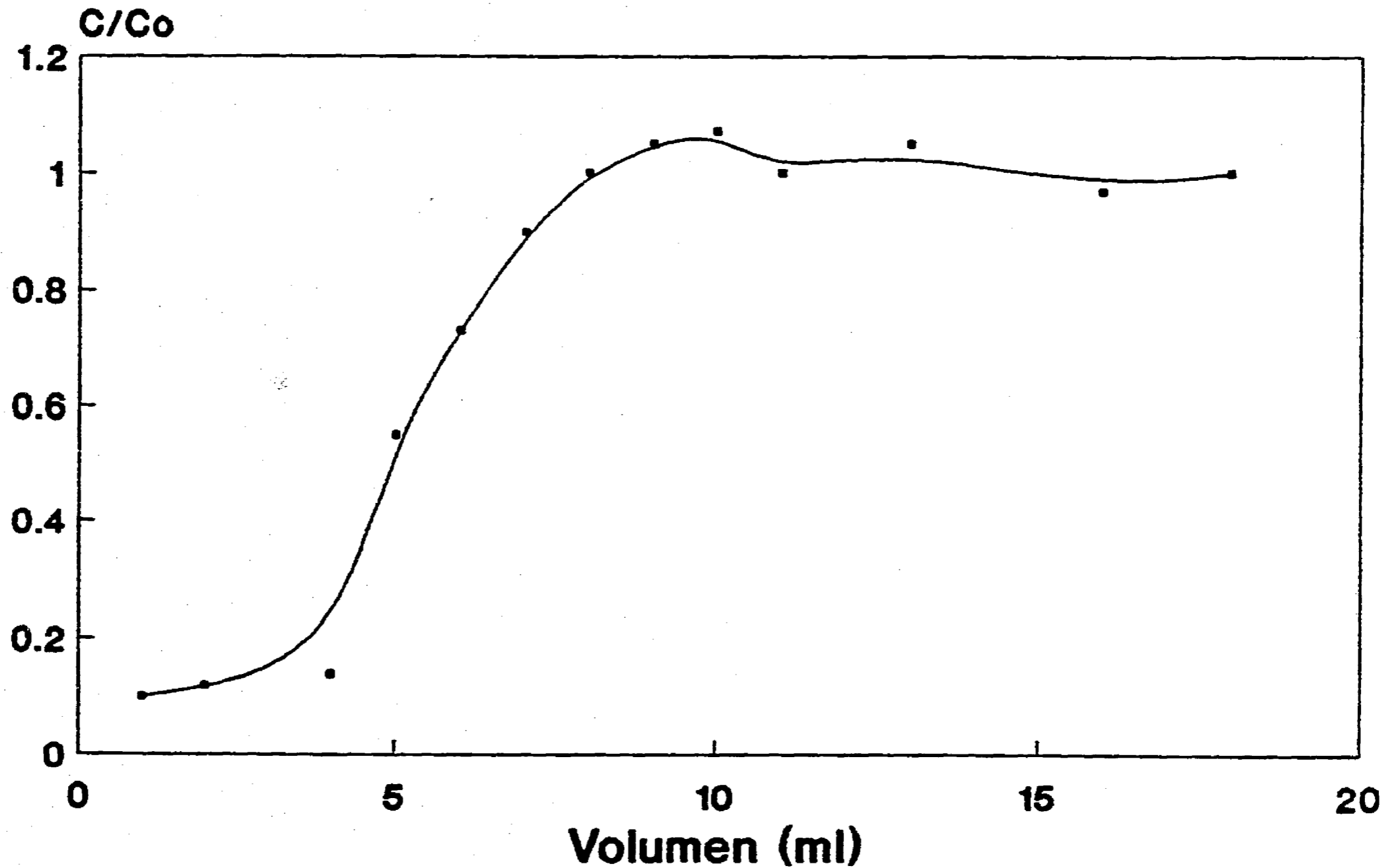


Figura V.20. Curva de Elución de Cr(VI). Concentración inicial 10 mg/l. Material obtenido del piezómetro 4 caracterizado como limo.

# Curva de Elucion Cr(VI) Piezometro 4 Profundidad 10.8-11.4 m

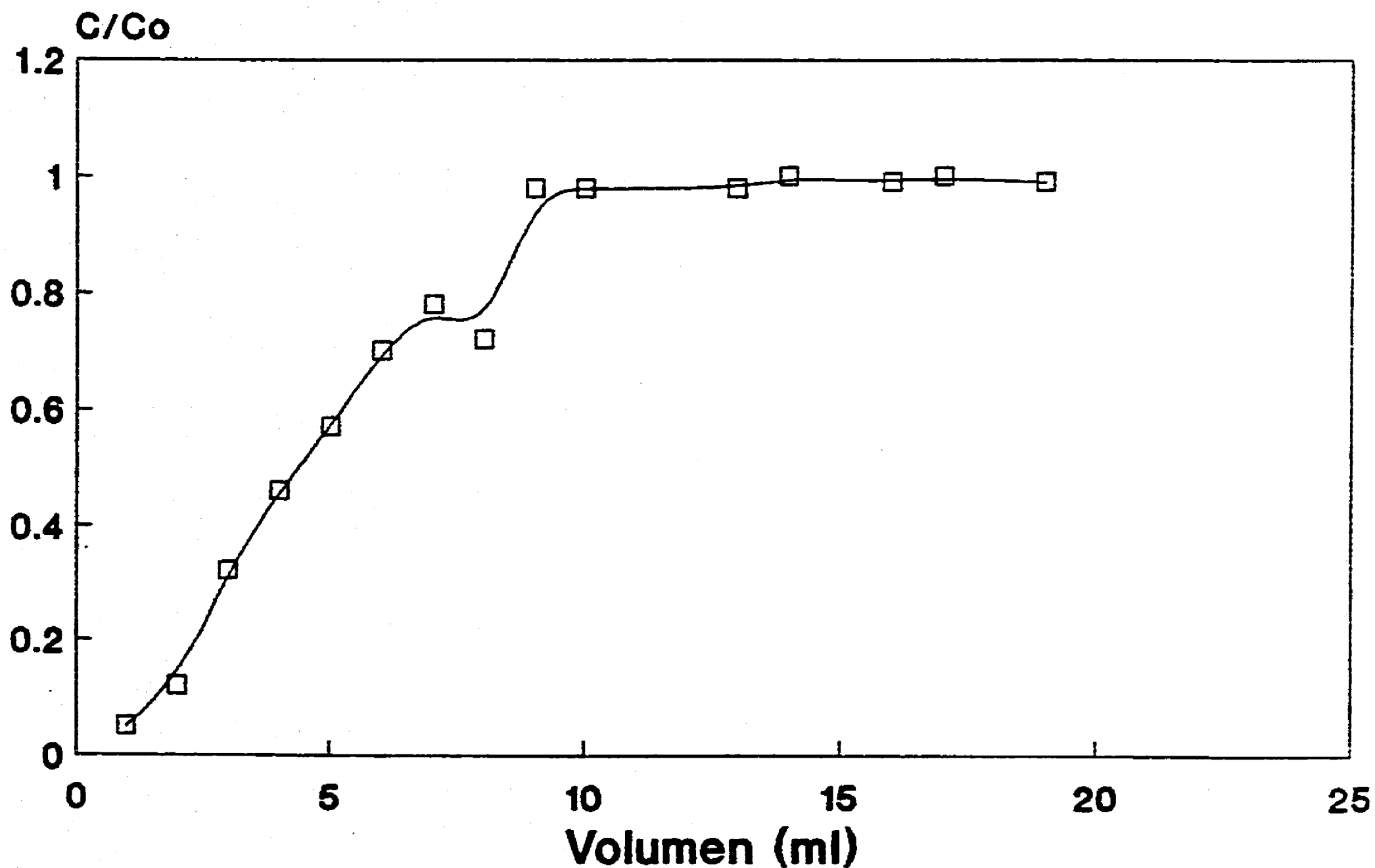
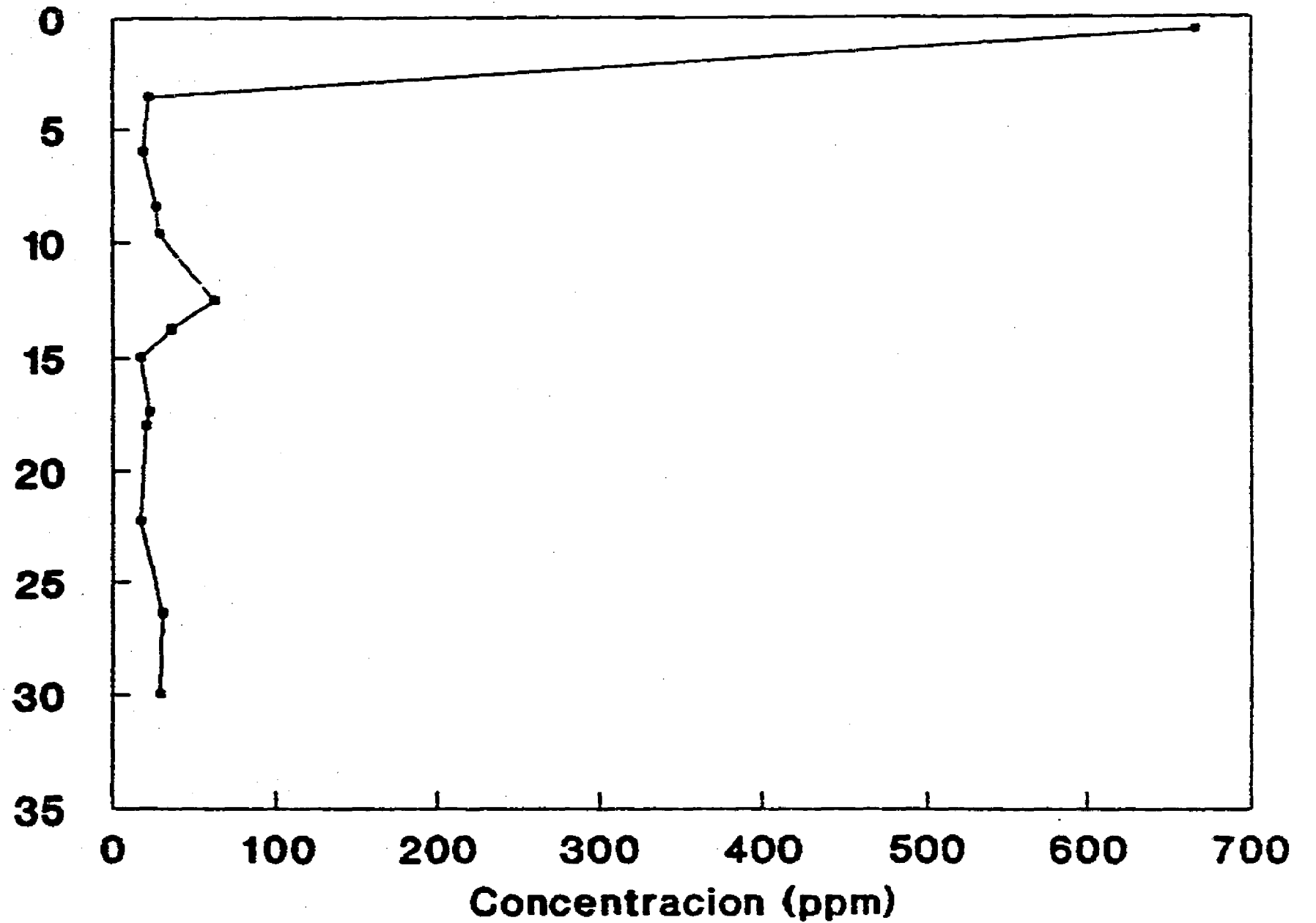


Figura V.21. Curva de Elución de Cr(VI). Concentración inicial 10 mg/l. Material obtenido del piezómetro 4 caracterizado como grava y arena.

# Cr total vs Profundidad Piezometro I

Profundidad (m)



154

Figura V.22. Concentración de Cromo total con la profundidad para el piezómetro 1.



# Fe, Cr<sub>t</sub> y Mn vs Profundidad Piezometro I

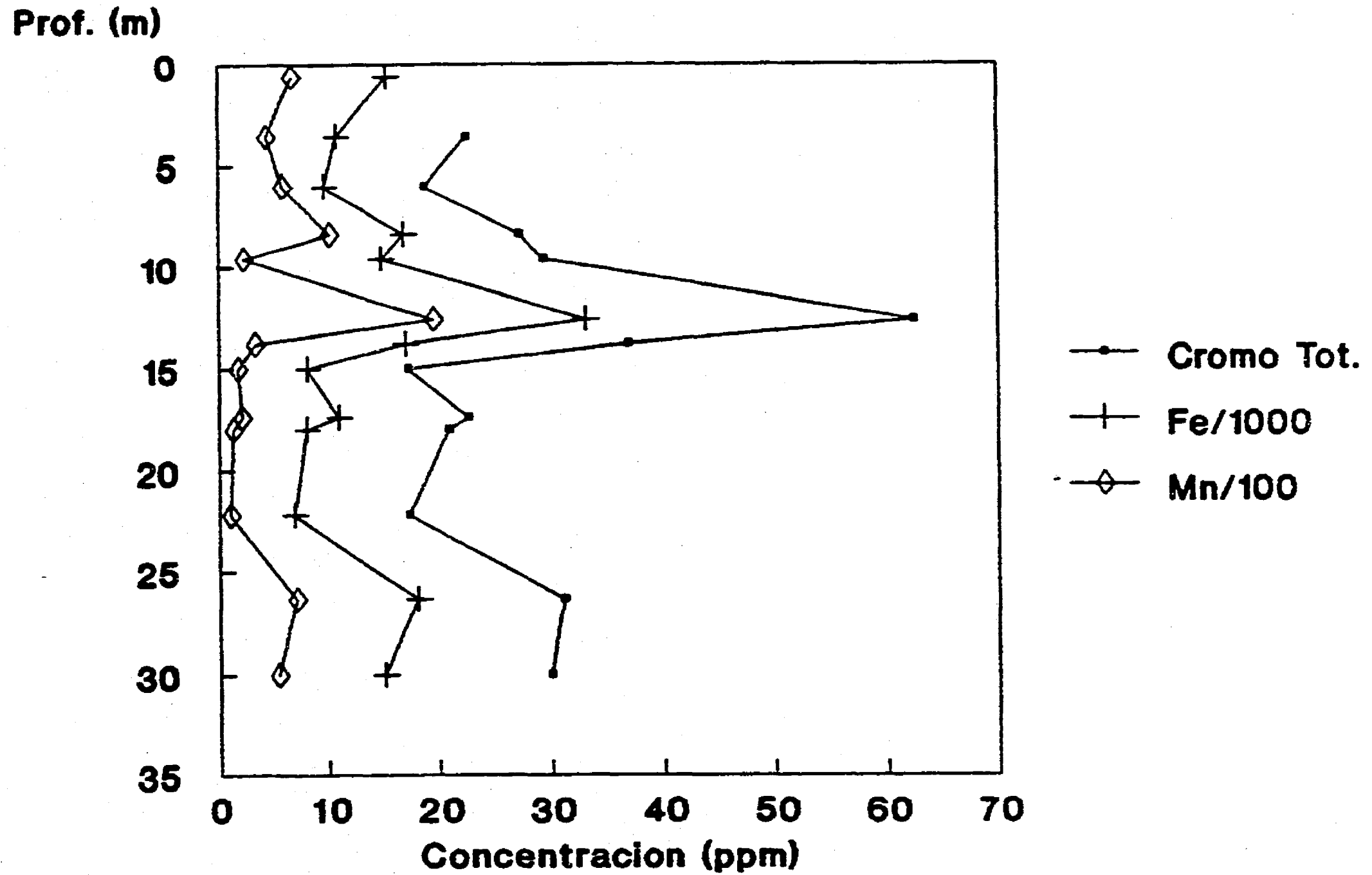
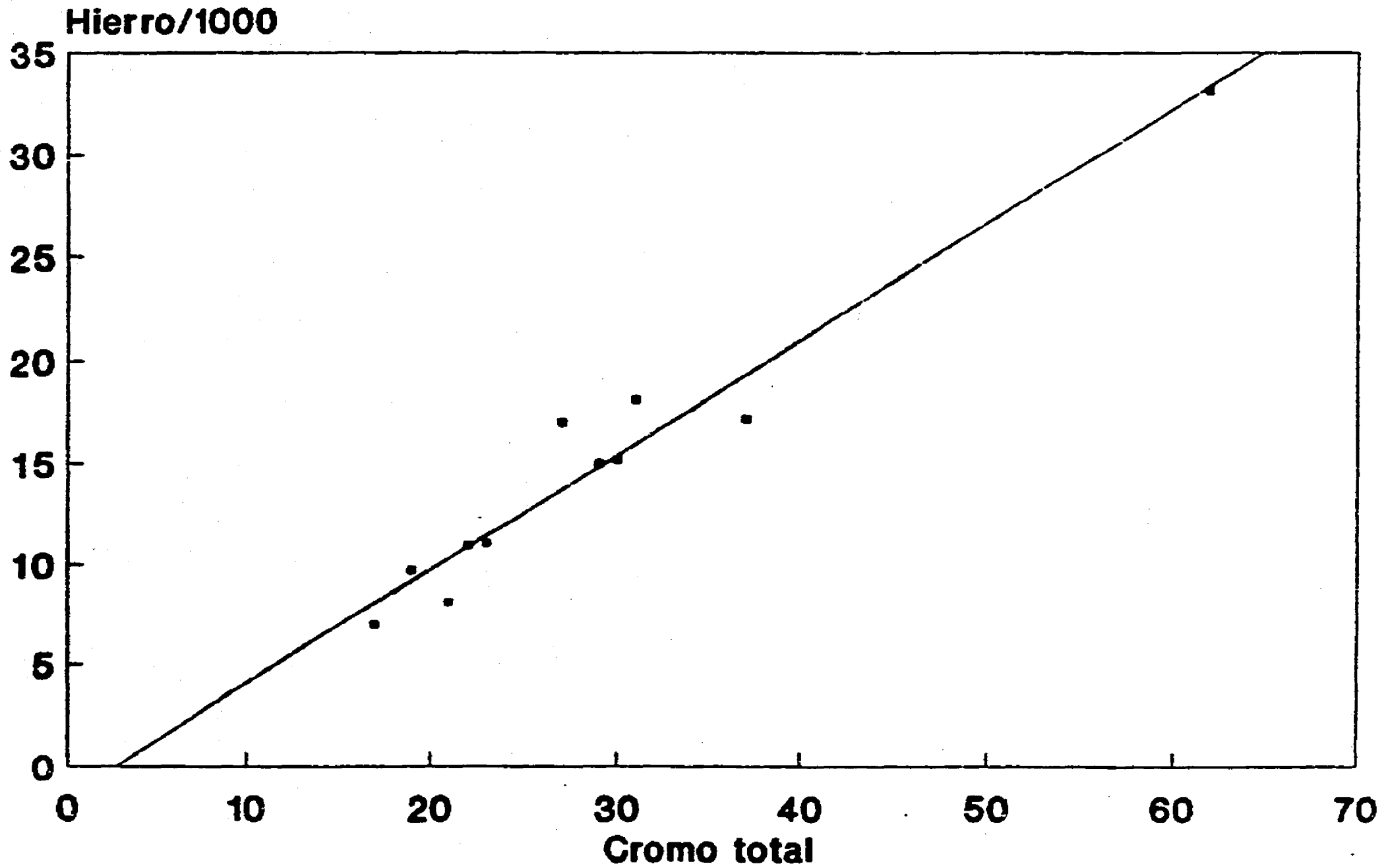


Figura V.23. Concentraciones de Fe, Cr<sub>tot</sub> y Mn con la profundidad para el piezómetro 1.

# Fe vs Cr total

## Piezometro I



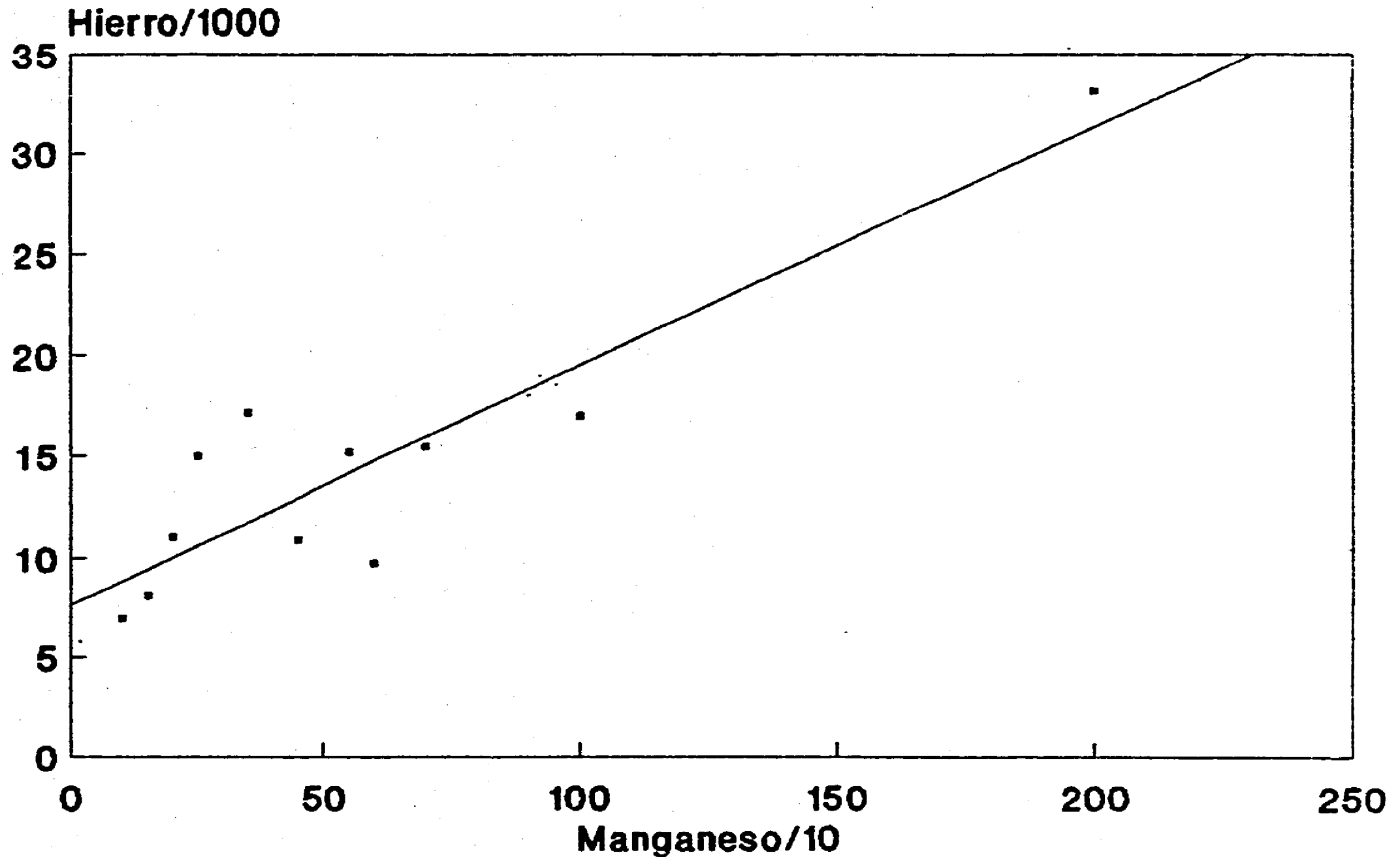
Concentraciones (ppm)

Figura V.24. Concentraciones de Fe respecto a las de  $Cr_{total}$  para las mismas profundidades. Piezómetro 1.

# Fe vs Mn

## Piezometro I

157



Concentraciones (ppm)

Figura V.25. Concentraciones de Fe respecto a las de Mn para las mismas profundidades. Piezómetro 1.

# Cr total Fe Ex y Mn Ex vs Profundidad Piezometro I

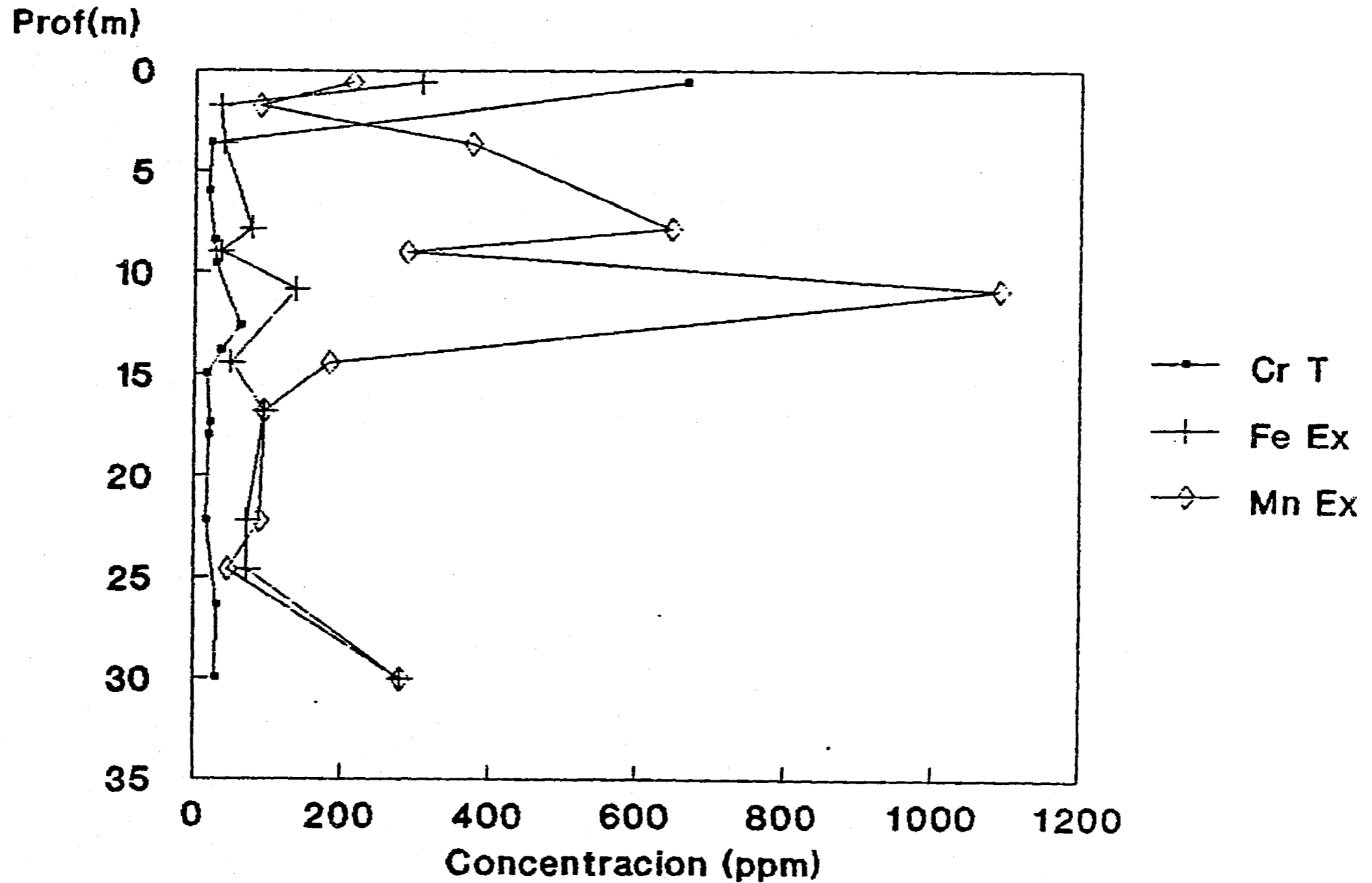


Figura V.26. Concentraciones de Cr<sub>total</sub>, Fe y Mn extractables con la profundidad para el piezómetro 1.

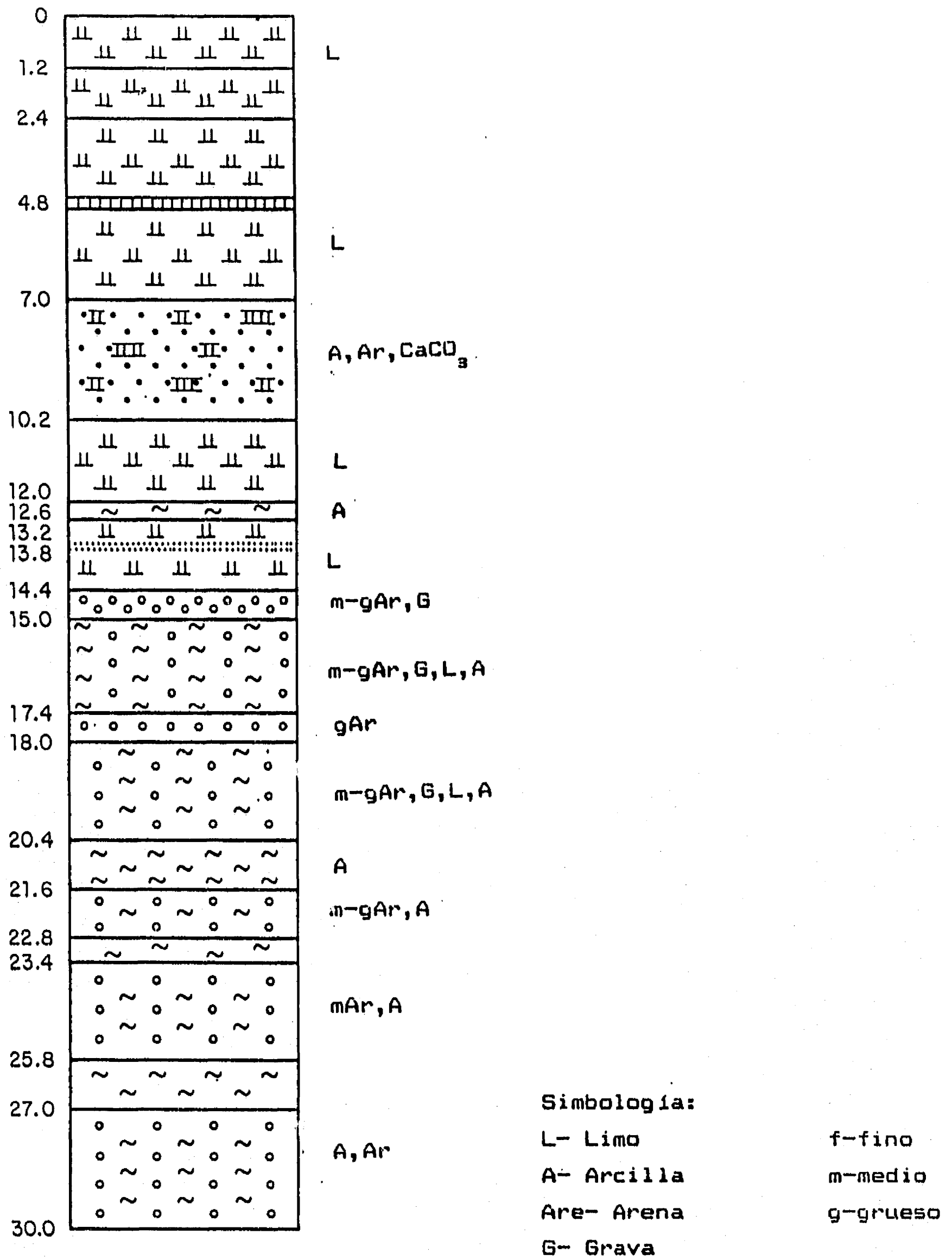


Figura V.27. Litología Piezómetro 1. (Proporcionada por Kalberer y Thelen, 1992).

# Cr (VI) vs Profundidad

## Piezometro 2

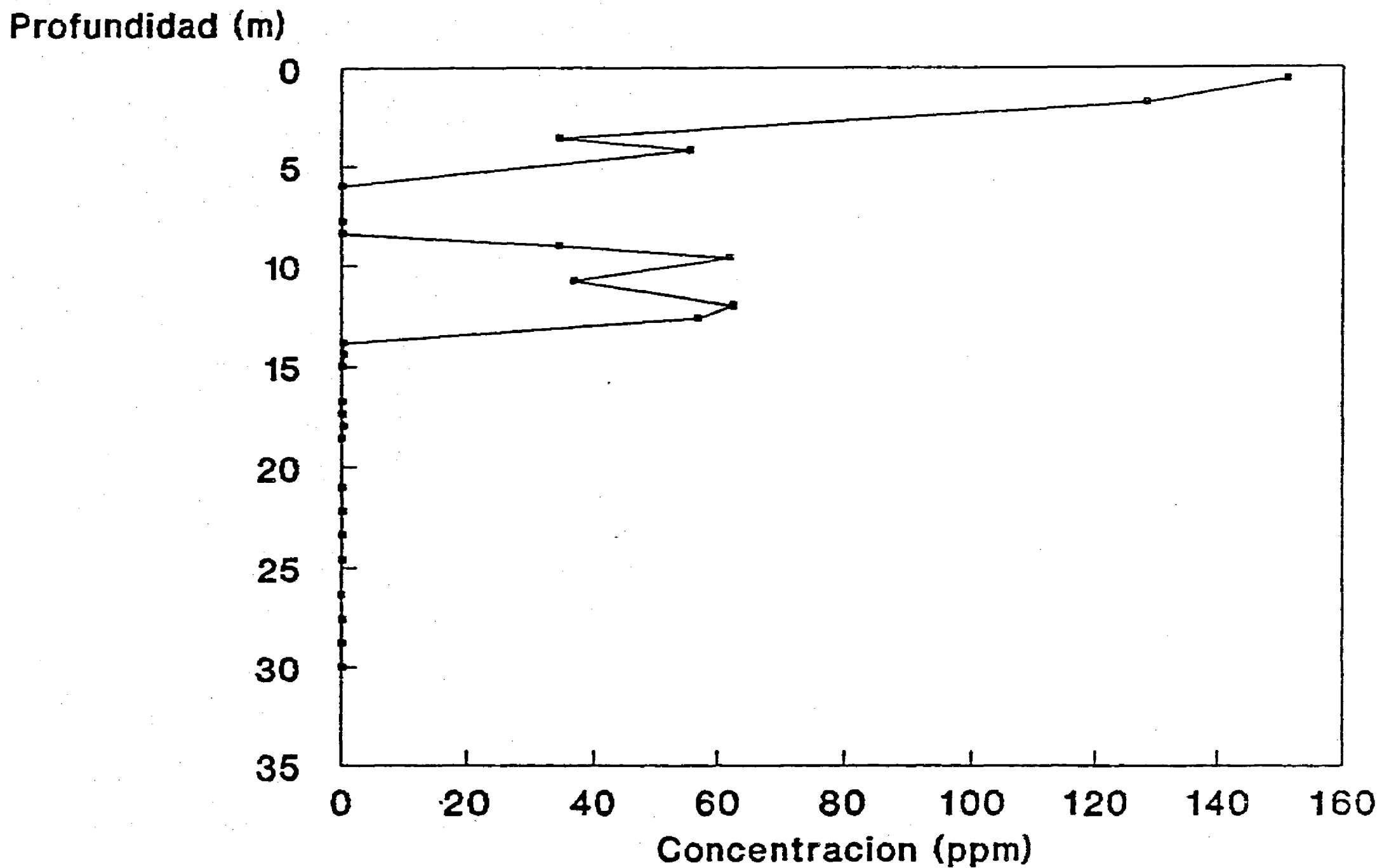


Figura V.28. Concentración de Cr(VI) con la profundidad. para el piezómetro 2.

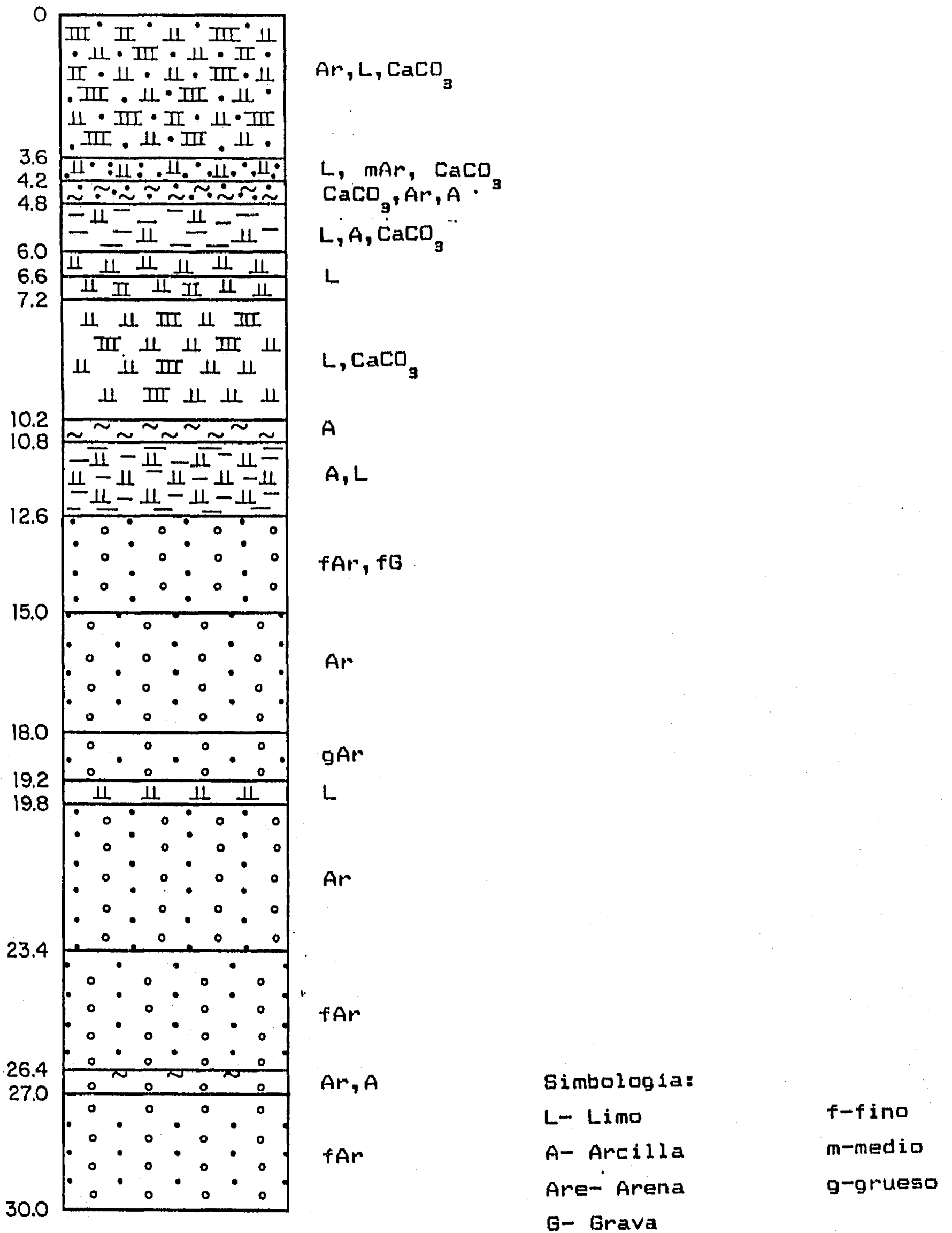


Figura V.29. Litología Piezómetro 2. (Proporcionada por Kalberer y Thelen, 1992).

# Cr Total vs Profundidad

## Piezometro 2

Profundidad (m)

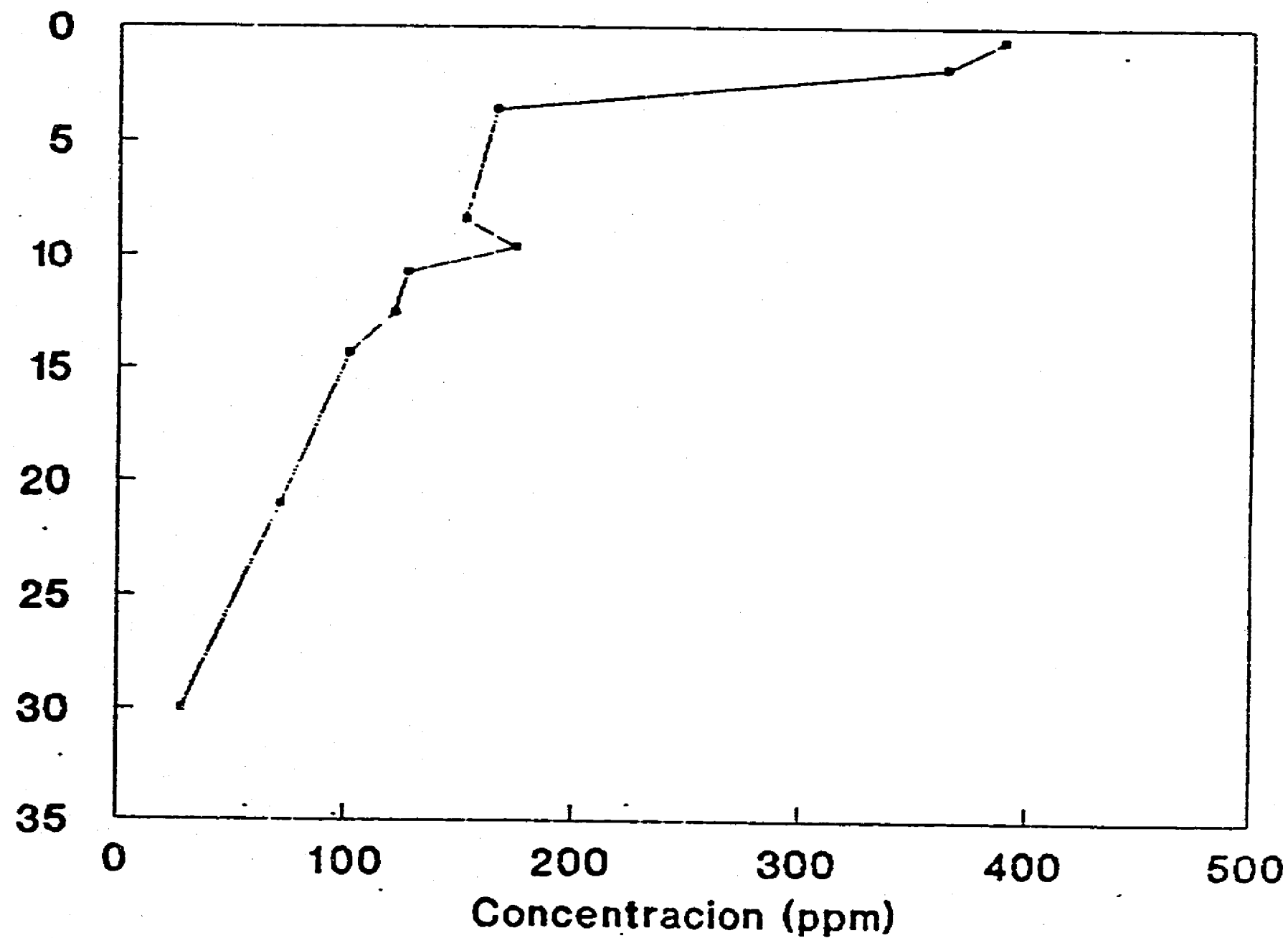


Figura V.30. Concentración de Cromo total con la profundidad para el piezómetro 2.



# CrT, Cr(III), Fe, Mn vs Profundidad Piezometro 2

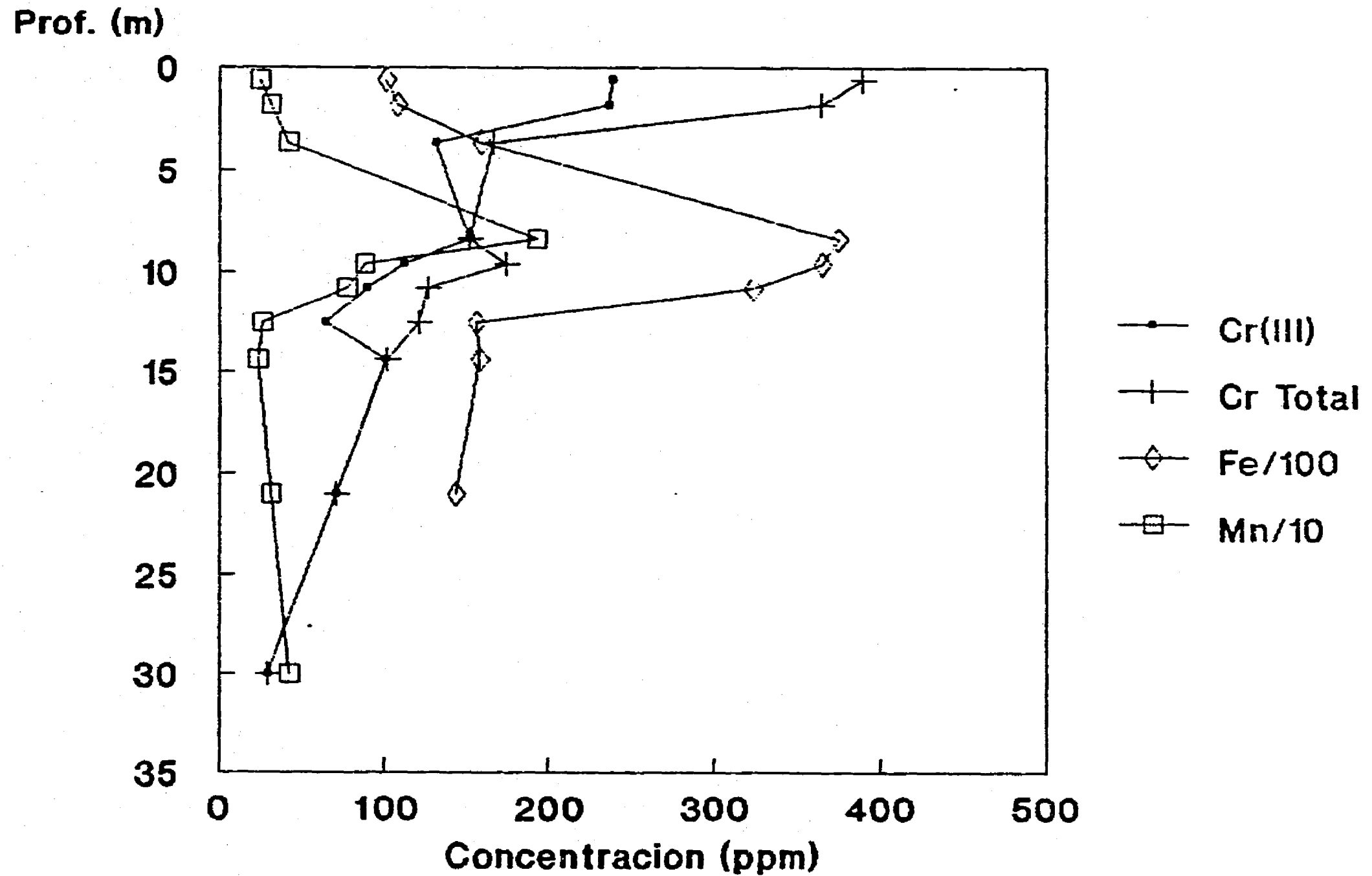
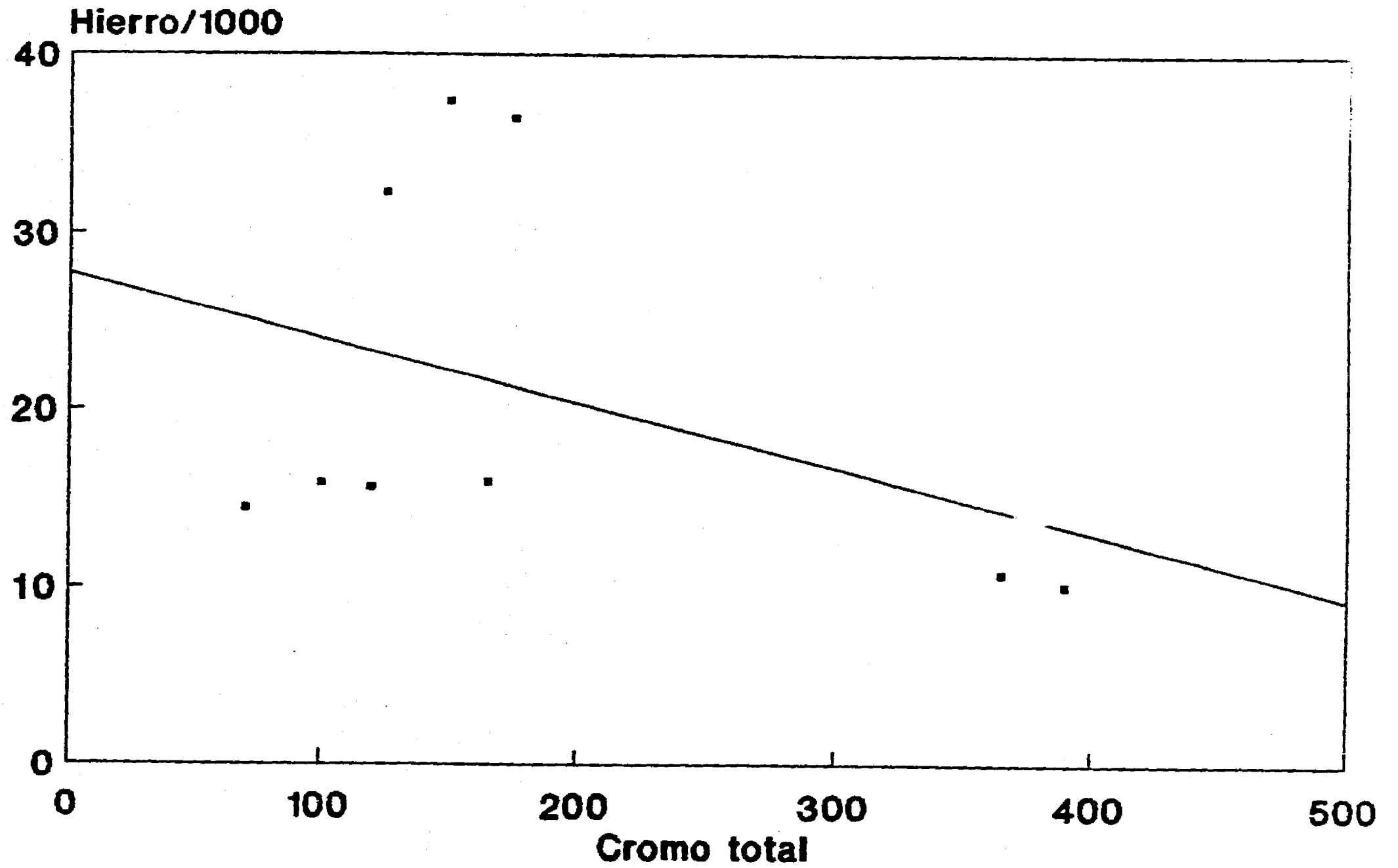


Figura V.31. Concentraciones de  $Cr_{total}$ , Cr(III), Fe y Mn para mismas profundidades. Piezómetro 2.

# Fe vs Cr total

## Piezometro 2

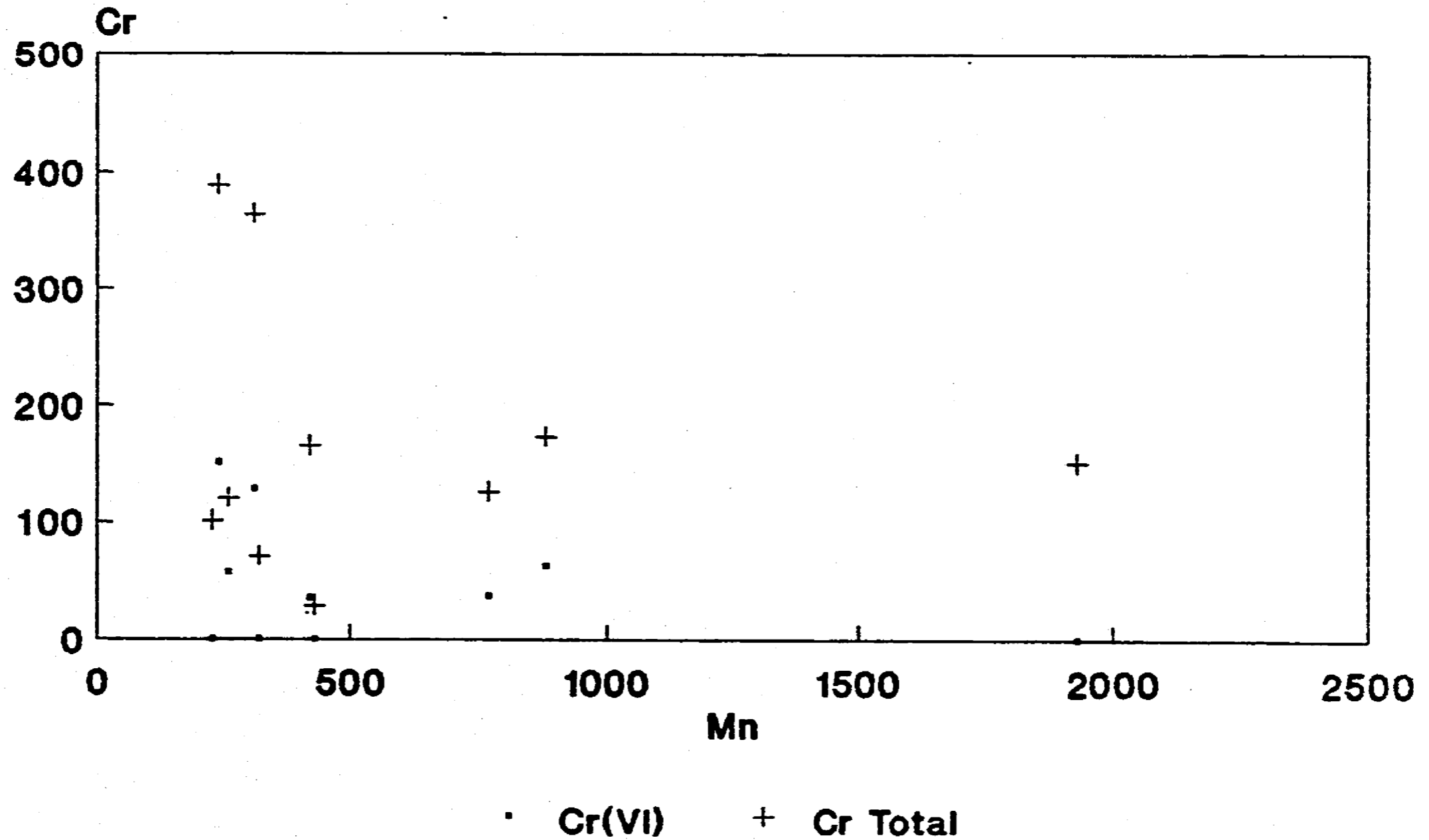


Concentraciones (ppm)

Figura V.32. Concentraciones de Fe y Cr total para las mismas profundidades. Piezómetro 2.

# Mn vs Cr(VI) y Cr Total

## Piezometro 2

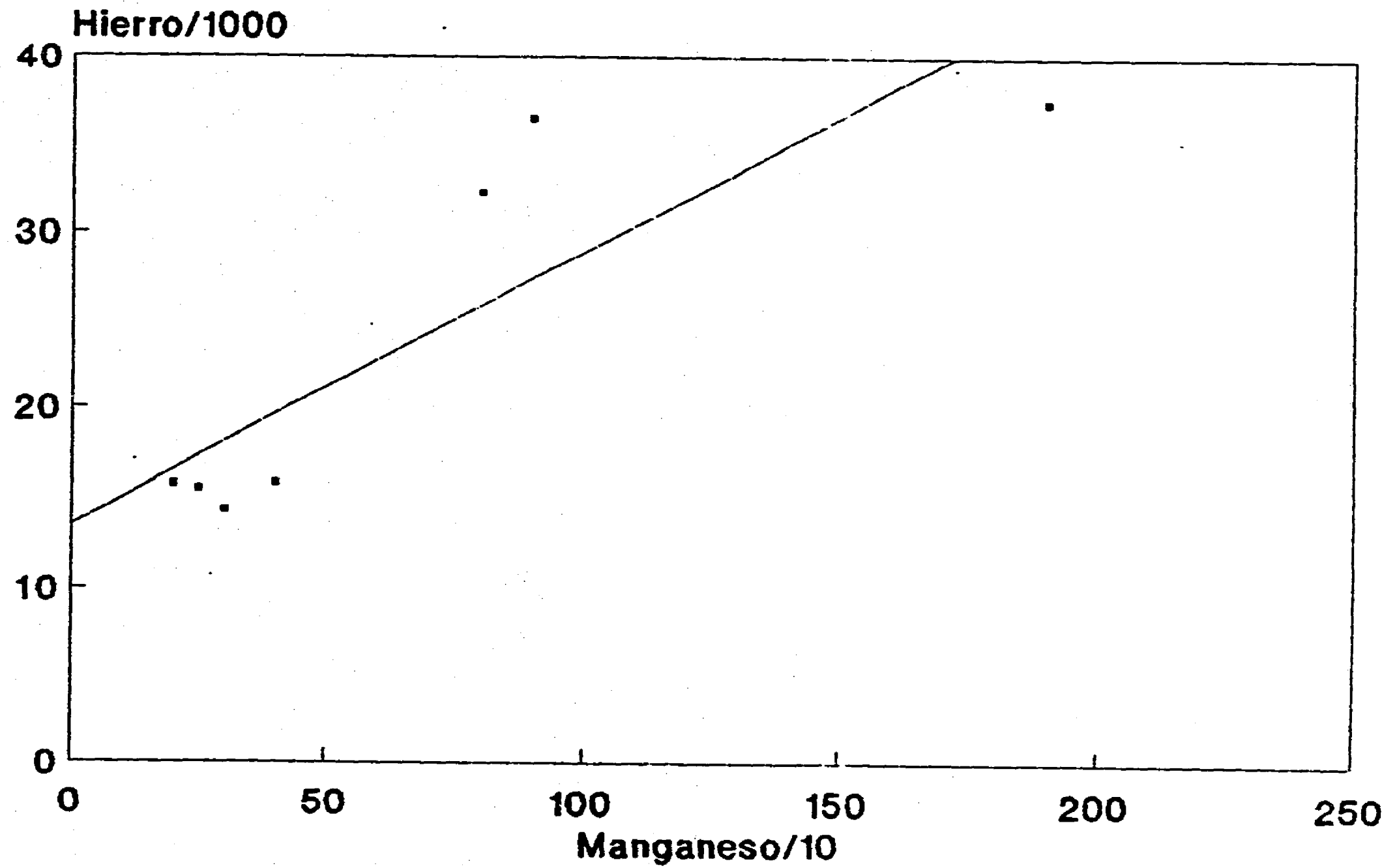


Concentraciones (ppm)

Figura V.33. Concentraciones de Mn, Cr(VI) y Cr total para las mismas profundidades. Piezómetro 2.

# Fe vs Mn

## Piezometro 2



Concentraciones (ppm)

Figura V.34. Concentraciones de Fe y Mn para las mismas profundidades. Piezómetro 2.

# Fe Tot, Fe Ex., Cr(III) vs Profundidad Piezometro 2

167

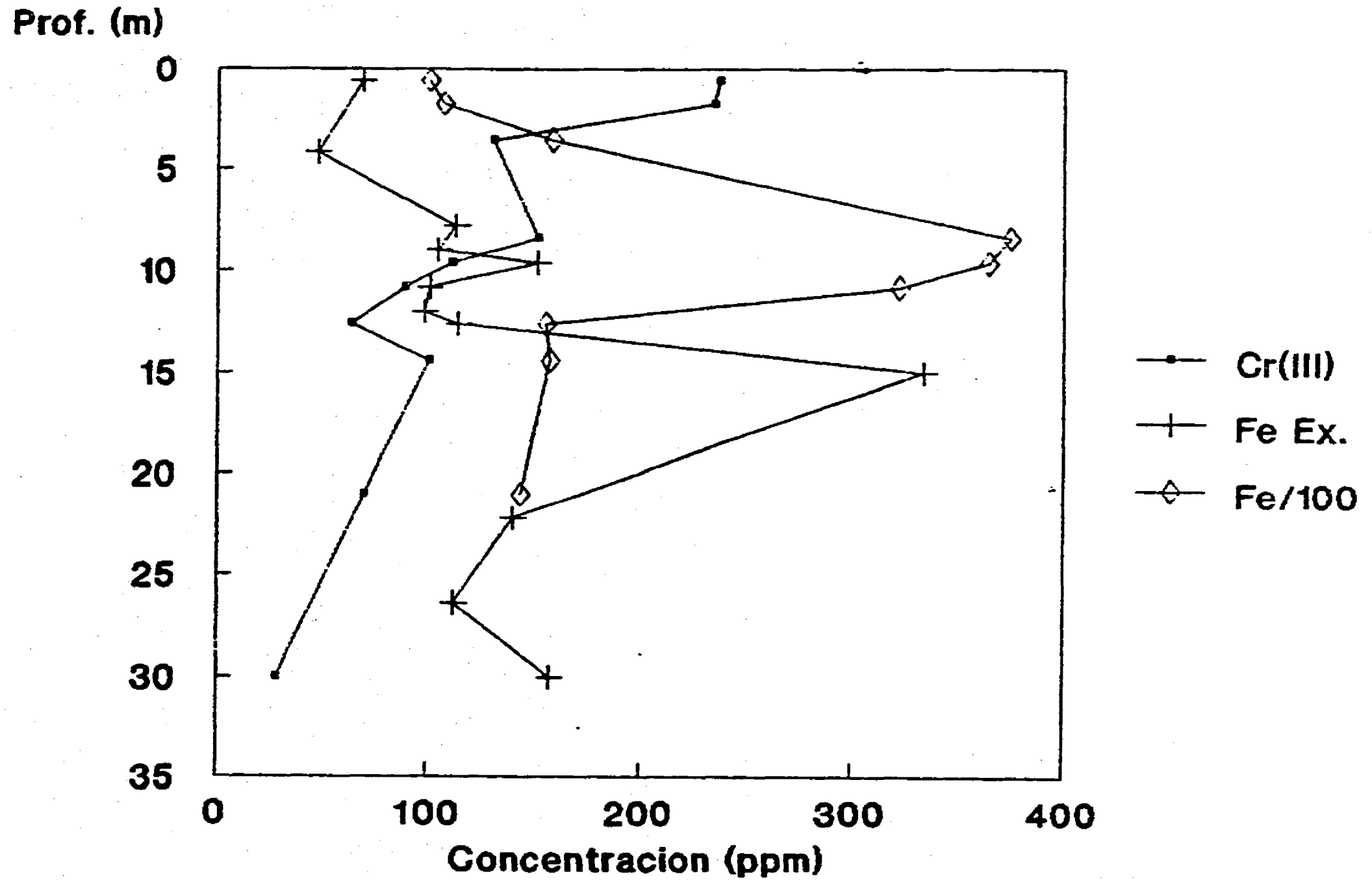


Figura v.35. Concentraciones de Fe total, Fe extractable y Cr(III), con la profundidad. Piezometro 2.

# Cr (VI) en Sólido y Agua vs Profundidad Piezometro 2

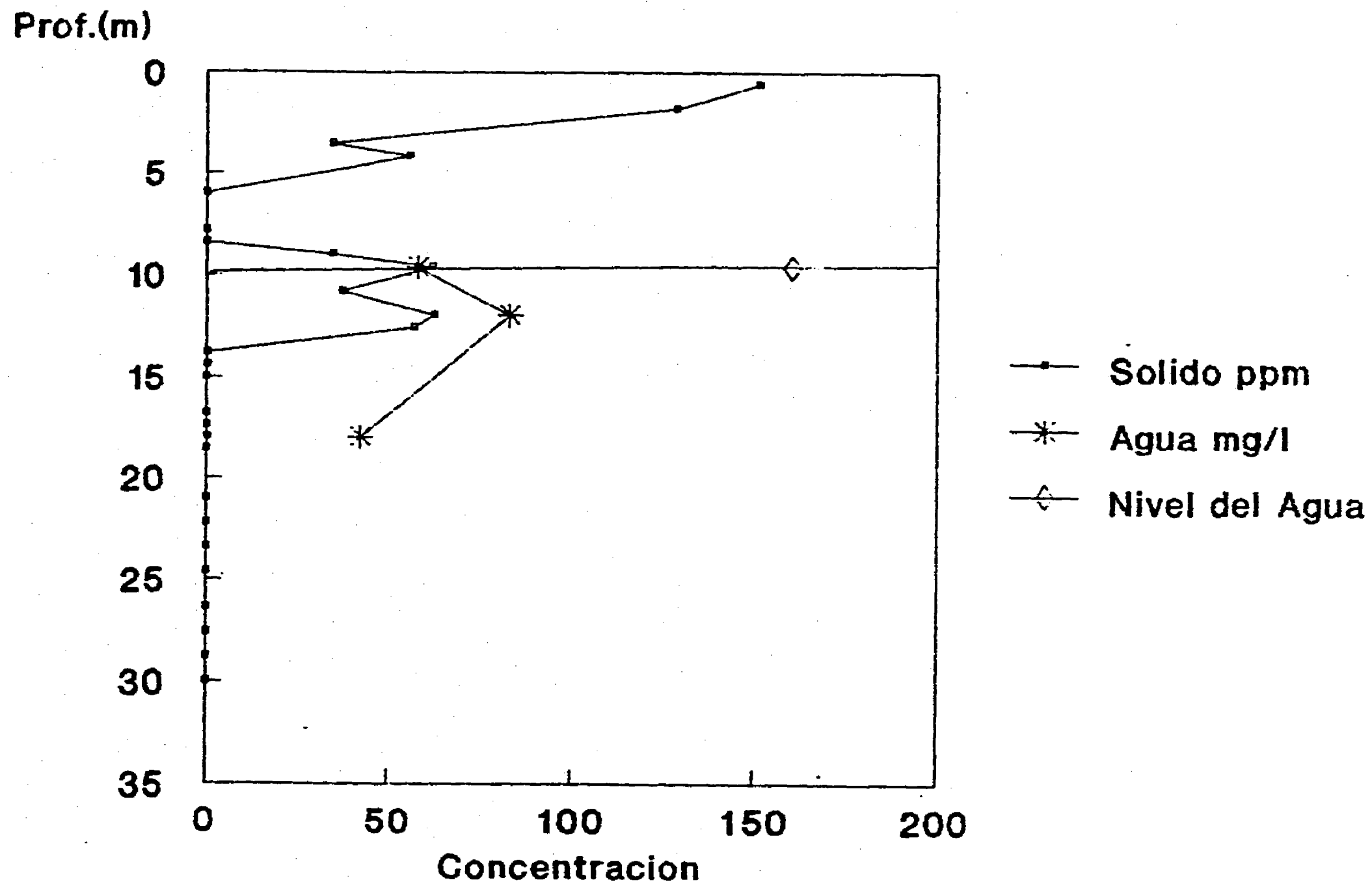


Figura V.36. Concentraciones de Cr(VI) en la matriz sólida y el agua a diferentes profundidades. Piezómetro 2.

# Cr (VI) vs Profundidad

## Piezometro 3

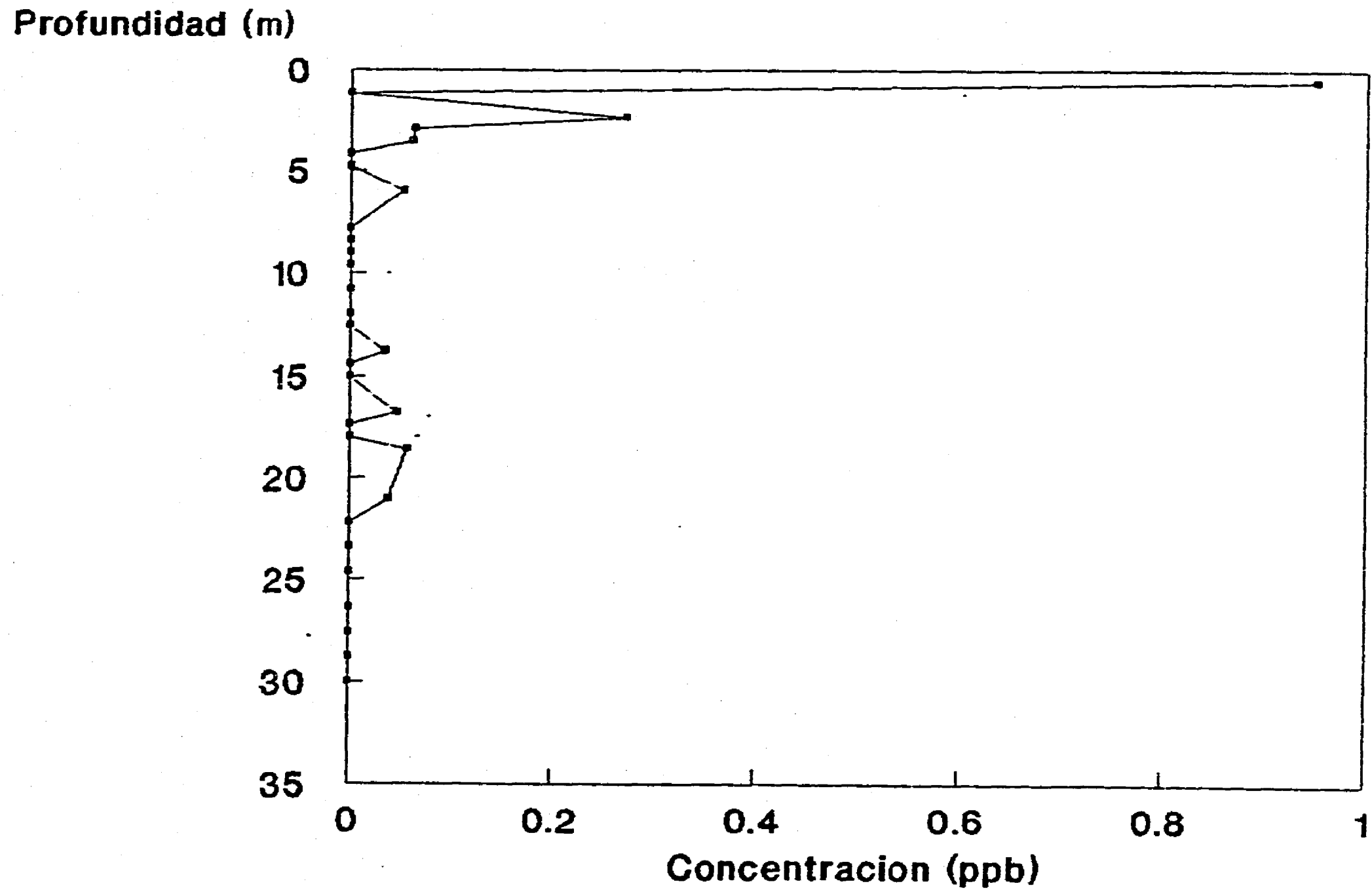


Figura V.37 . Concentración de Cr(VI) con la profundidad para el piezómetro 3.

# Cr Total vs Profundidad

## Piezometro 3

Profundidad (m)

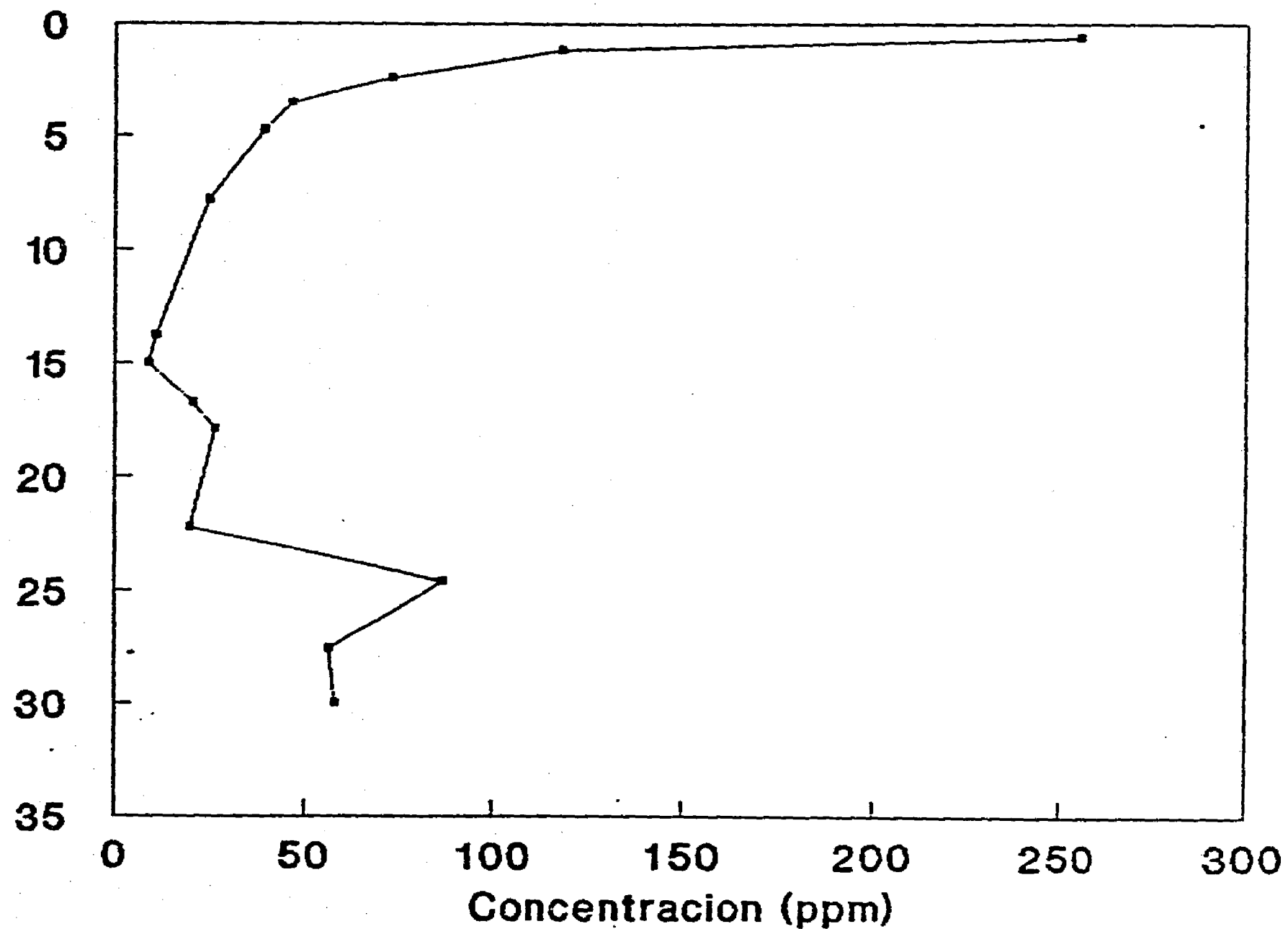


Figura V.38. Concentración de Cromo total con la profundidad para el piezómetro 3.



# Cr Tot. Fe y Mn vs Profundidad Piezometro 3

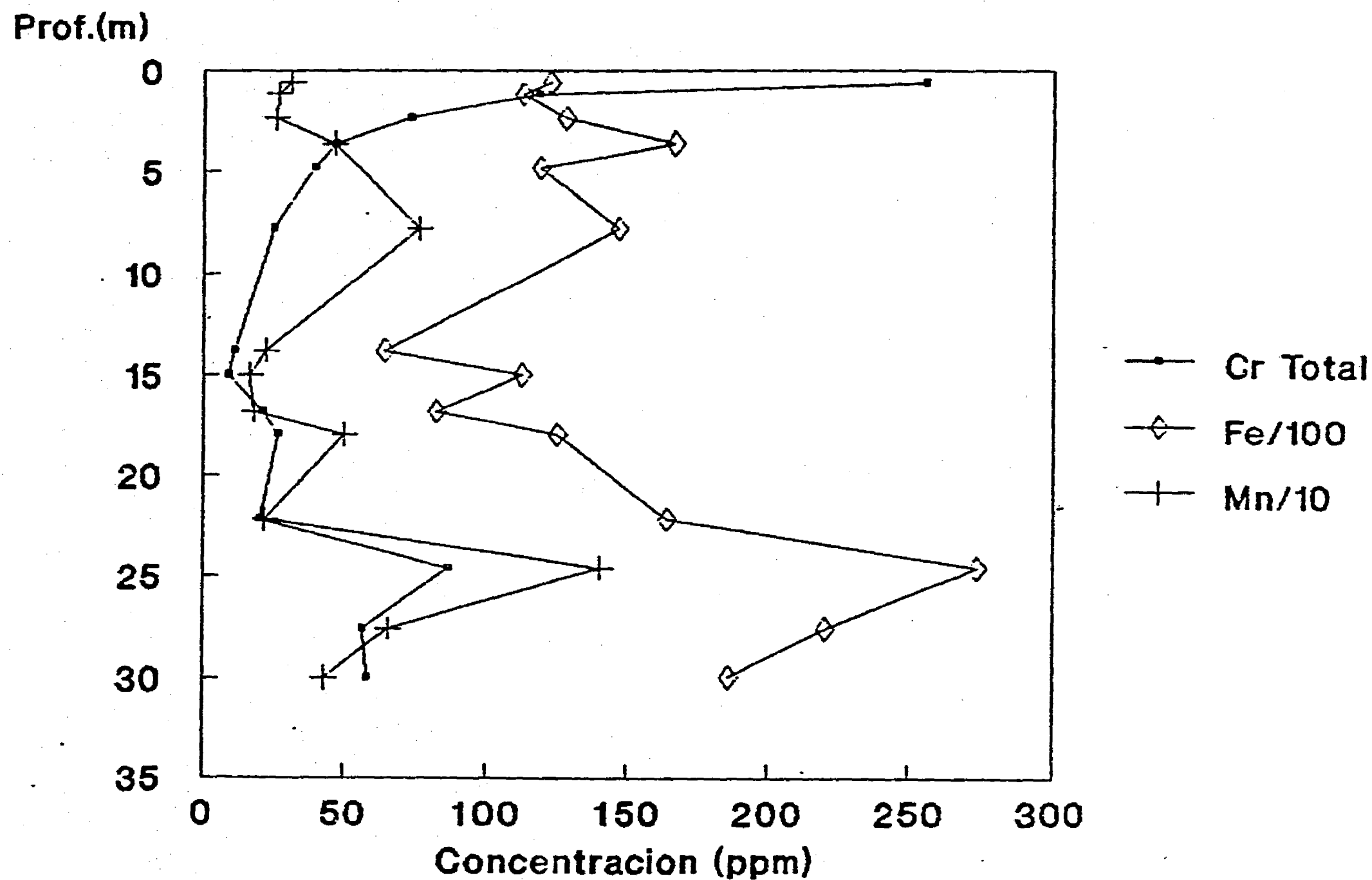
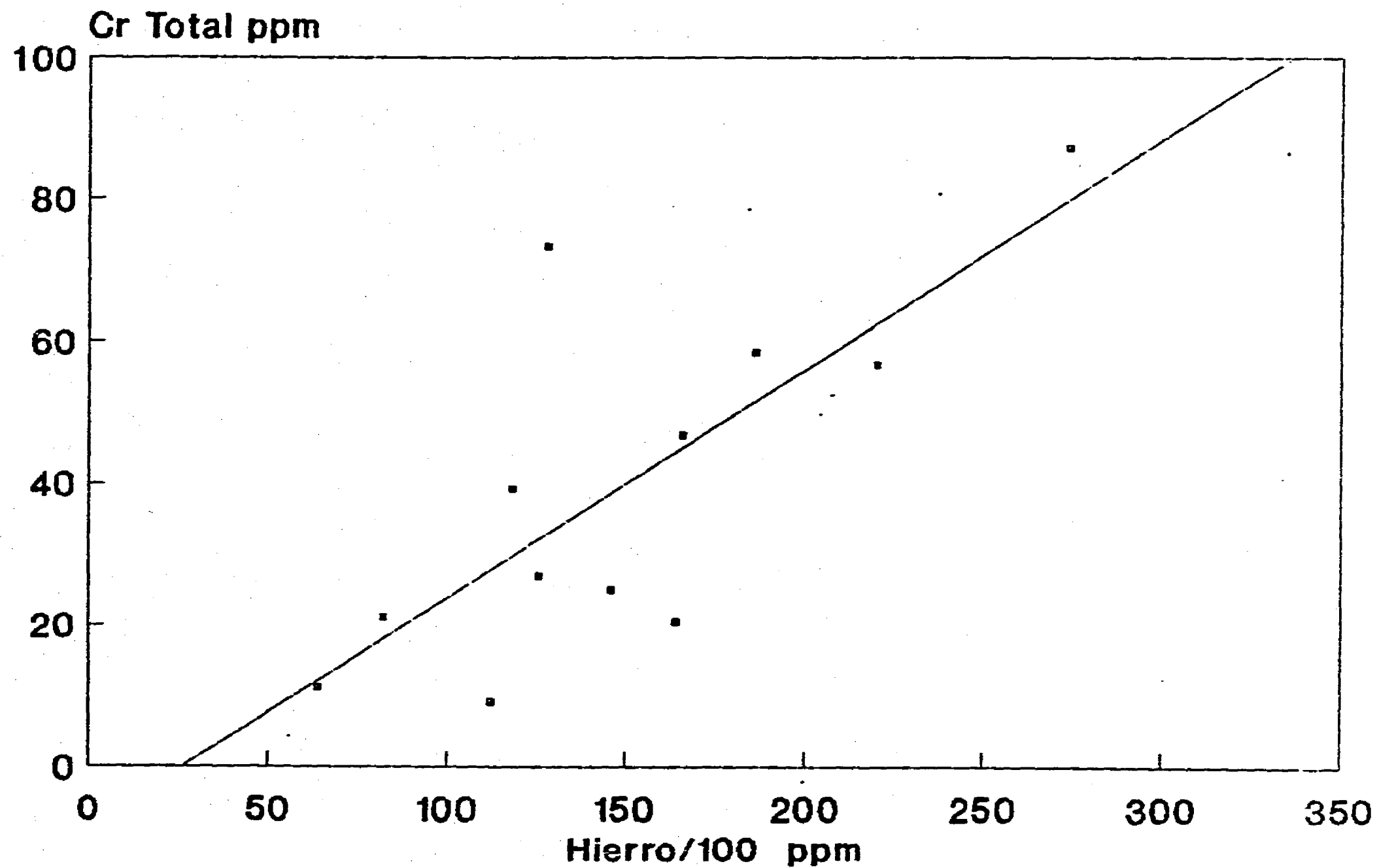


Figura V.39. Concentraciones de Cr<sub>total</sub>, Fe y Mn con la profundidad para el piezómetro 3.

# Fe vs Cr Total

## Piezometro 3



172

(Sin Cr Superficial)

Figura V.40 . Concentraciones de Fe y Cr total para las mismas profundidades. Piezómetro 3.

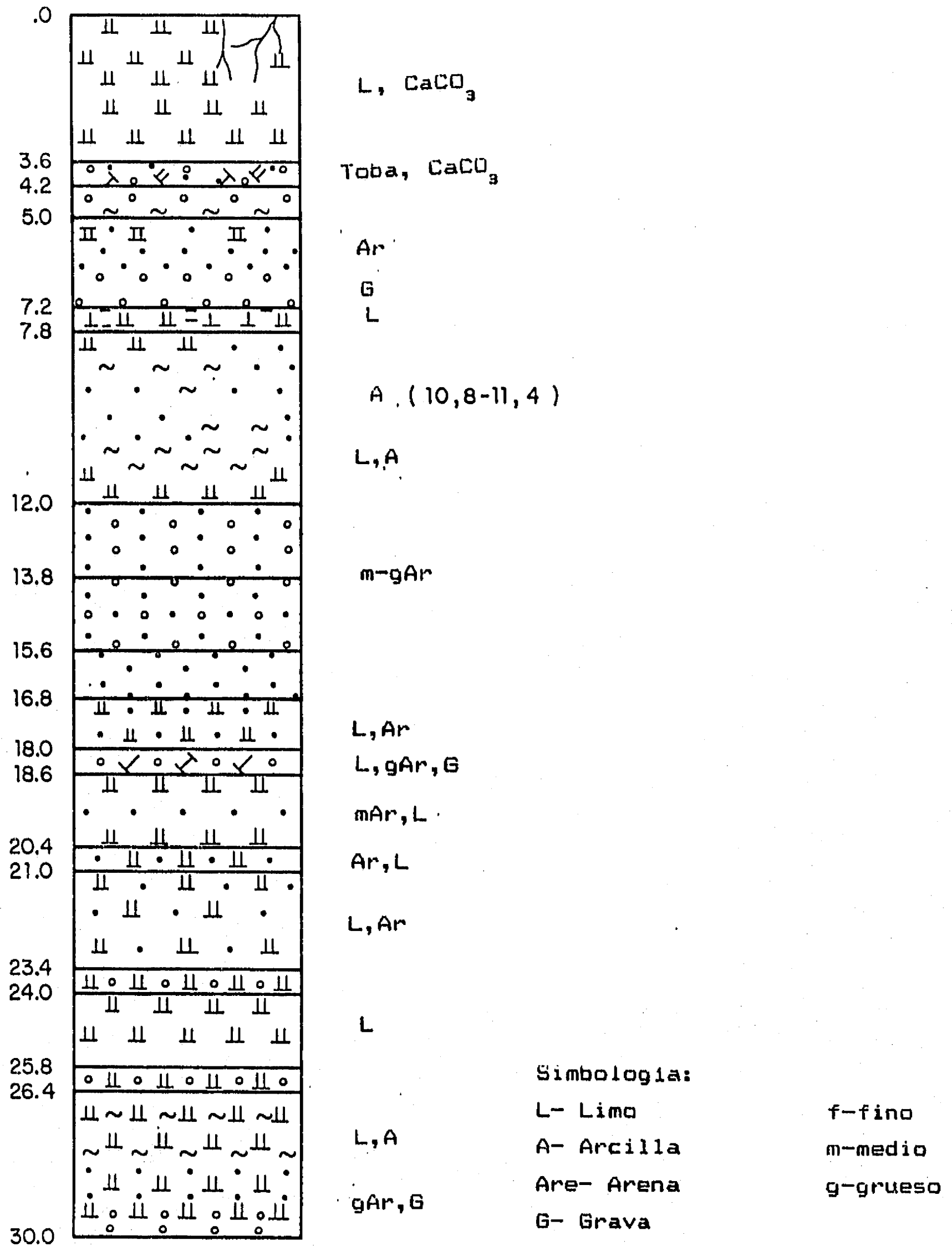
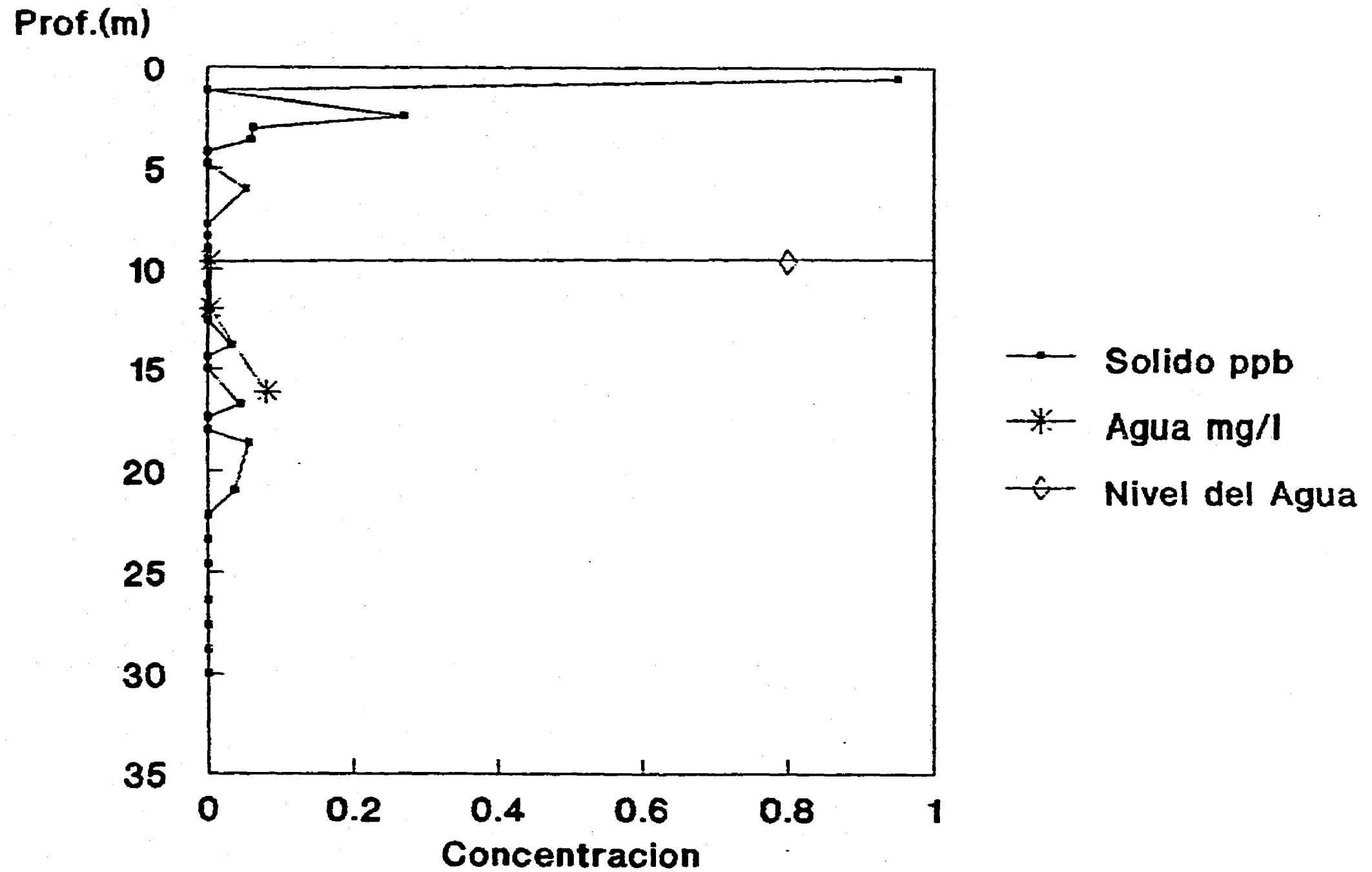


Figura V.41 . Litología Piezómetro 3. (Proporcionada por Kalberer y Thelen, 1992).

# Cr (VI) SOLIDO Y AGUA VS PROFUNDIDAD

## Piezometro 3



174

Figura V.42. Concentraciones de Cr(VI) en la matriz sólida y el agua a diferentes profundidades. Piezómetro 3.

# Cr (VI) vs Profundidad

## Piezometro 4

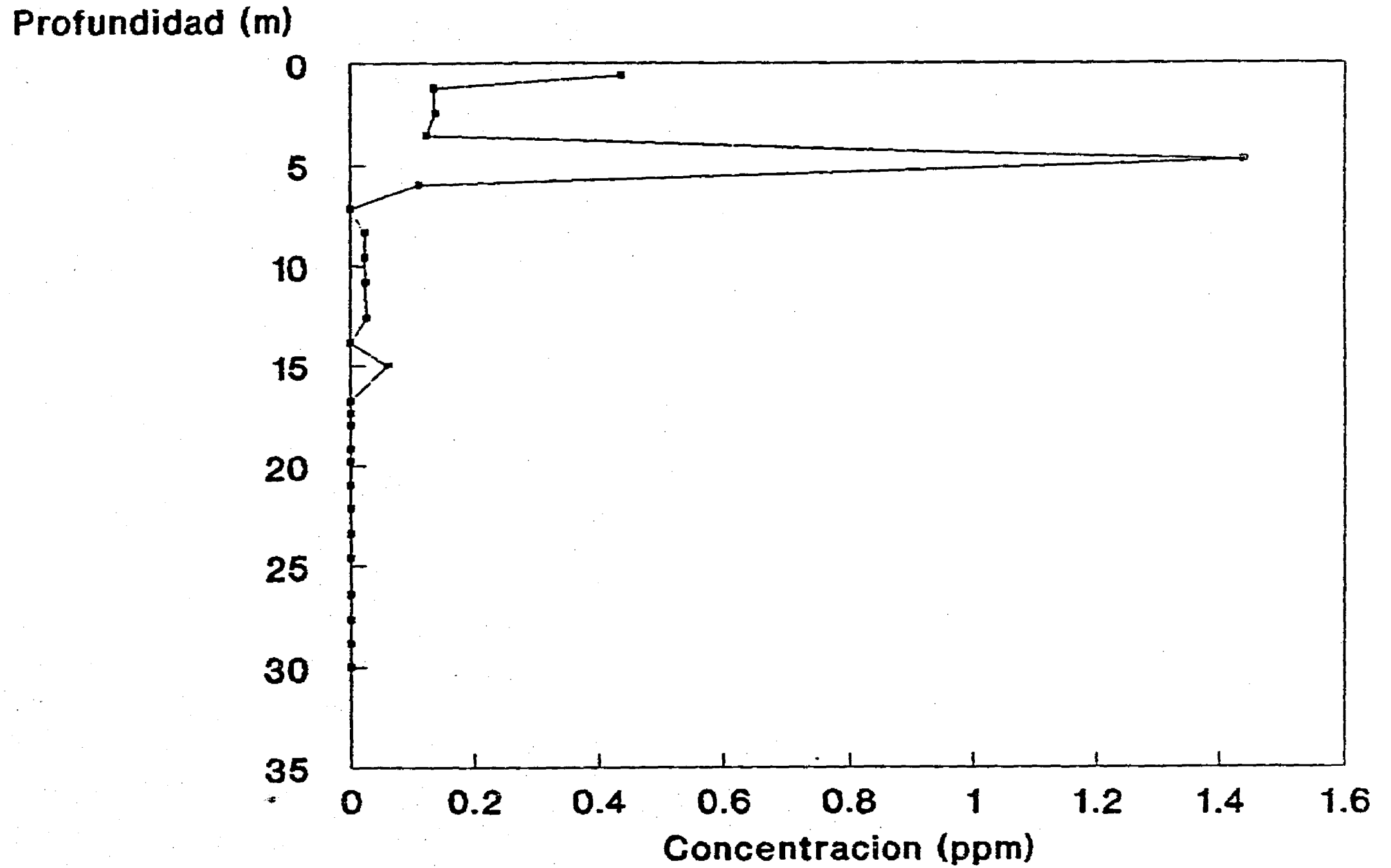
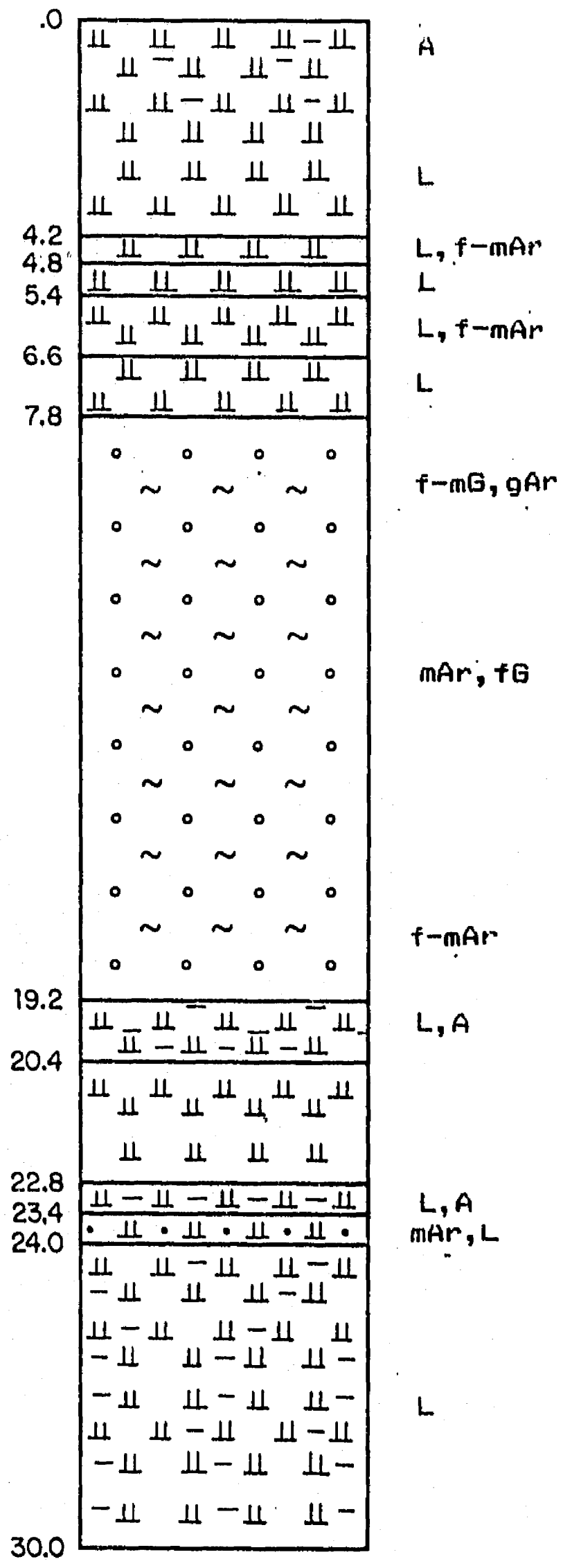


Figura V.43. Concentración de Cr(VI) con la profundidad. Piezómetro 4.



**Simbología:**  
 L- Limo  
 A- Arcilla  
 Ar- Arena  
 G- Grava  
 f-fino  
 m-medio  
 g-grueso

Figura V.44. Litología Piezómetro 4 (Proporcionada por Kalberer y Thelen, 1992).

# Cr total vs Profundidad

## Piezometro 4

Profundidad (m)

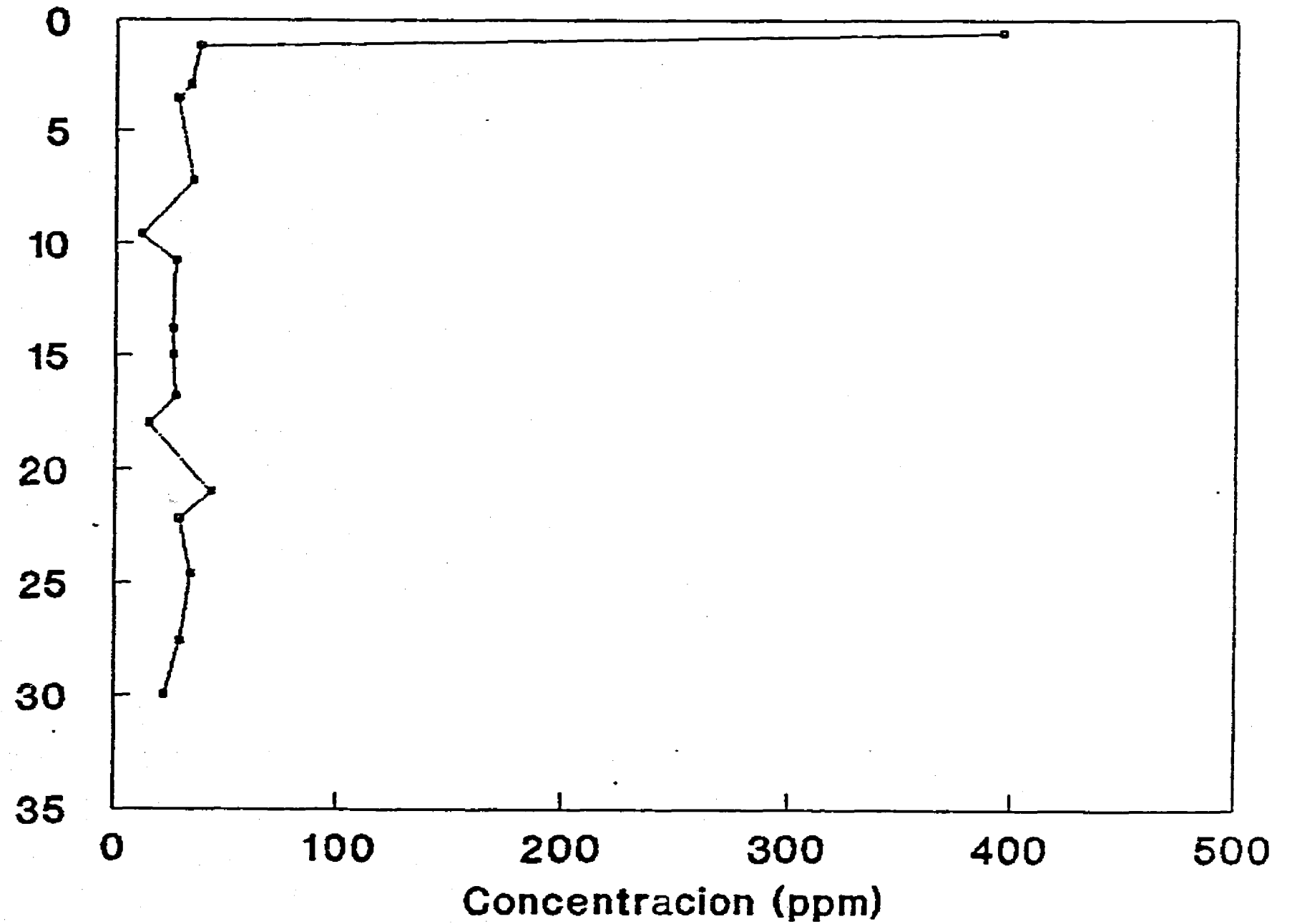


Figura V.45. Concentración de Cromo total con la profundidad. Piezómetro 4.

# Cr Tot. Fe y Mn vs Profundidad

## Piezometro 4

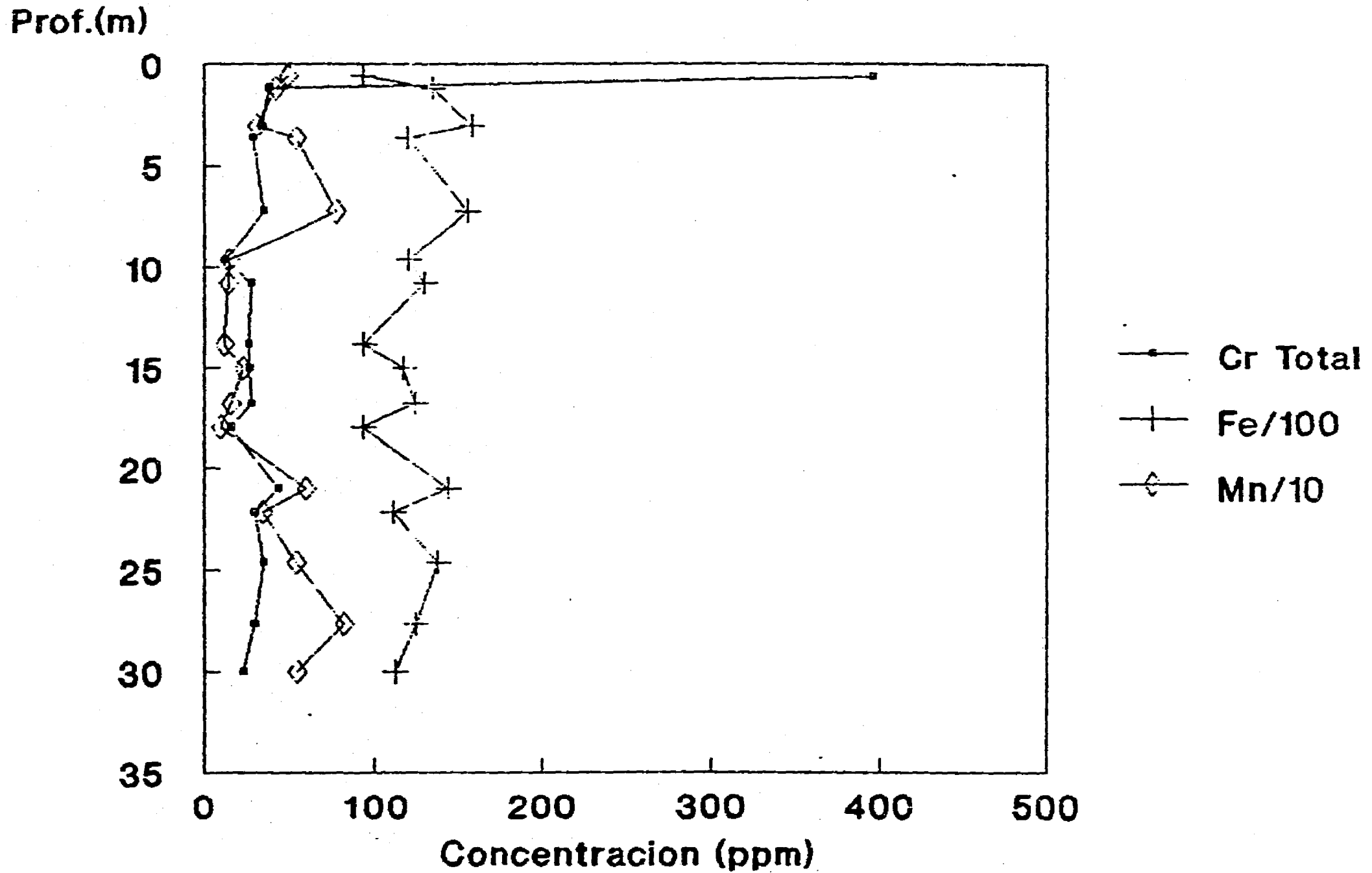


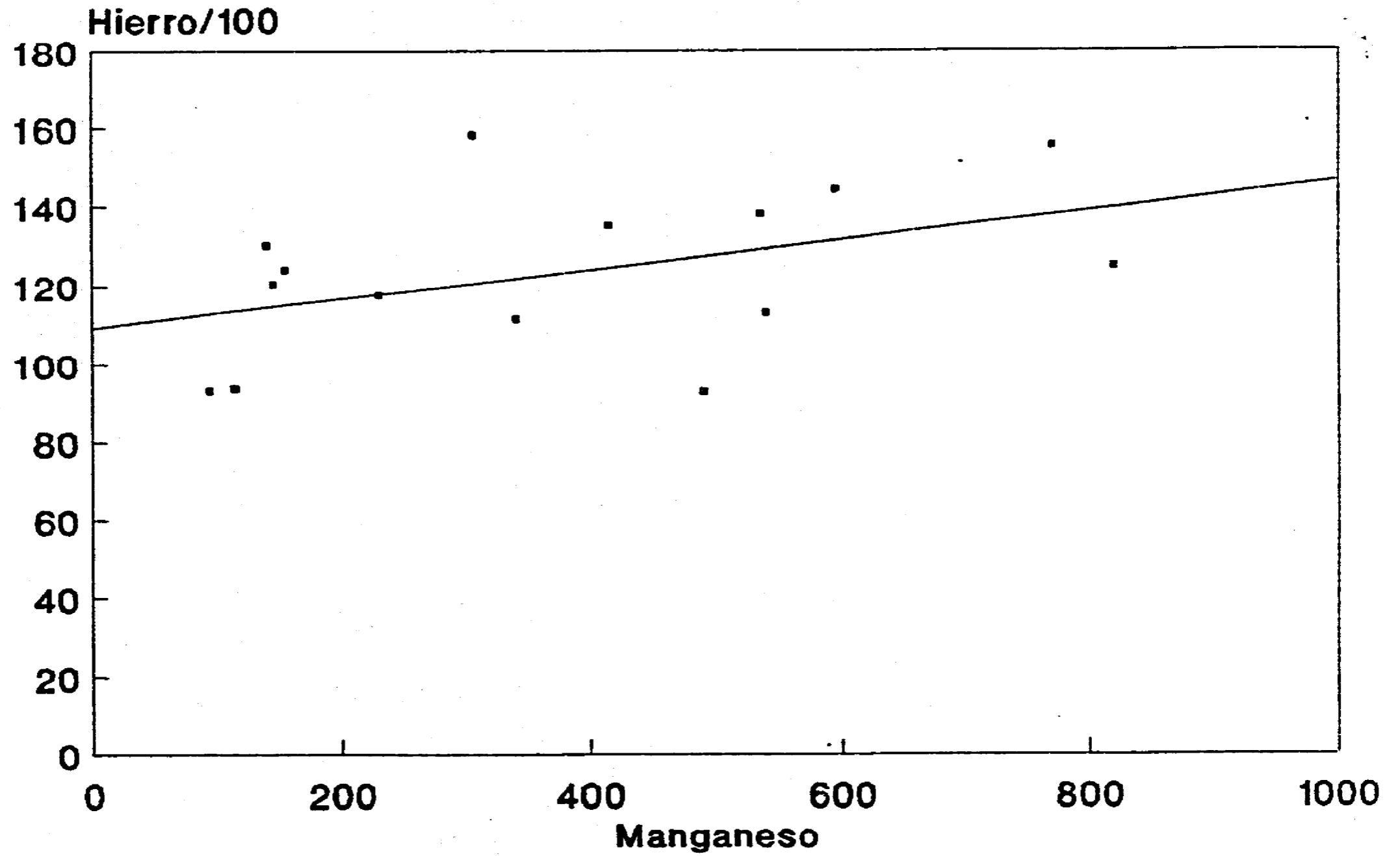
Figura V.46. Concentraciones de Cr total Fe y Mn para las mismas profundidades. Piezometro 4.



# Fe vs Mn

## Piezometro 4

179



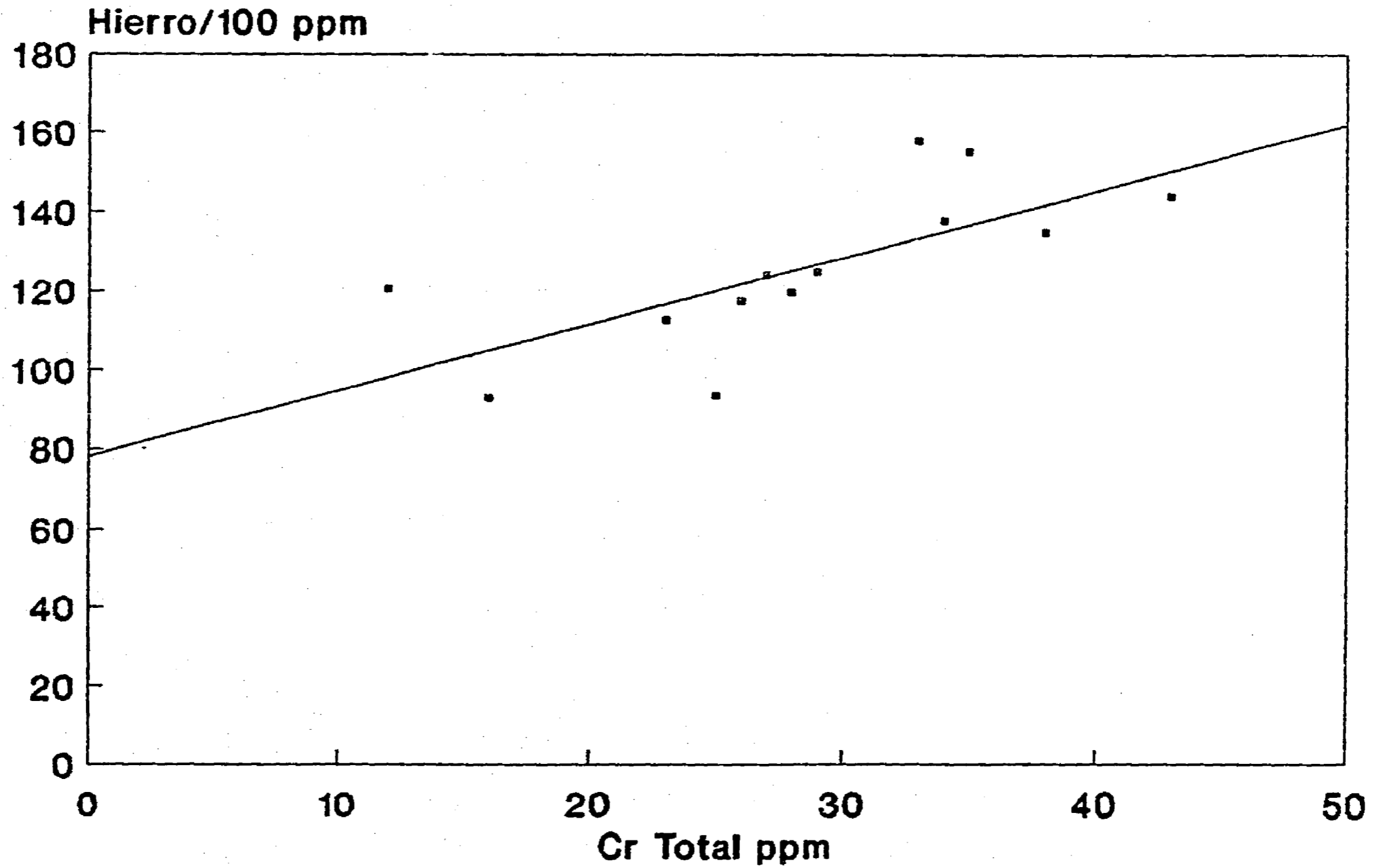
Concentraciones (ppm)

Figura V.47. Concentraciones de Fe y Mn para las mismas profundidades. Piezometro 4.

# Cr Tot. vs Fe

## Piezometro 4

180



(Sin Cr Superficial)

Figura V.48. Concentraciones de Cr total y Fe para las mismas profundidades. Piezómetro 4.

# Cr (VI) SOLIDO Y AGUA VS PROFUNDIDAD

## Piezometro 4

181

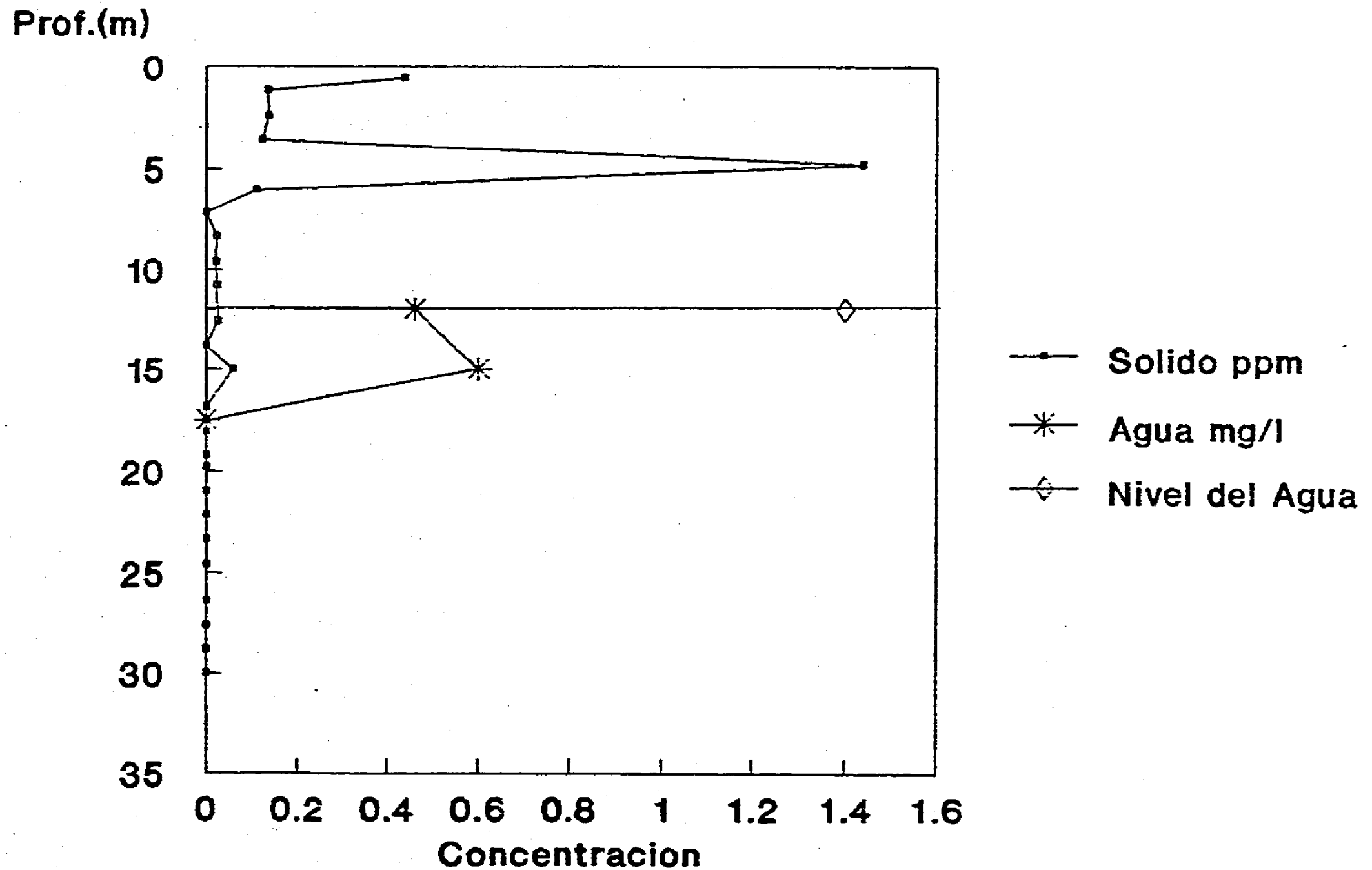


Figura V.49. Concentraciones de Cr(VI) en la matriz sólida y el agua a diferentes profundidades. Piezómetro 4.

# Cr (VI) vs Profundidad

## Piezometro 4

Profundidad (m)

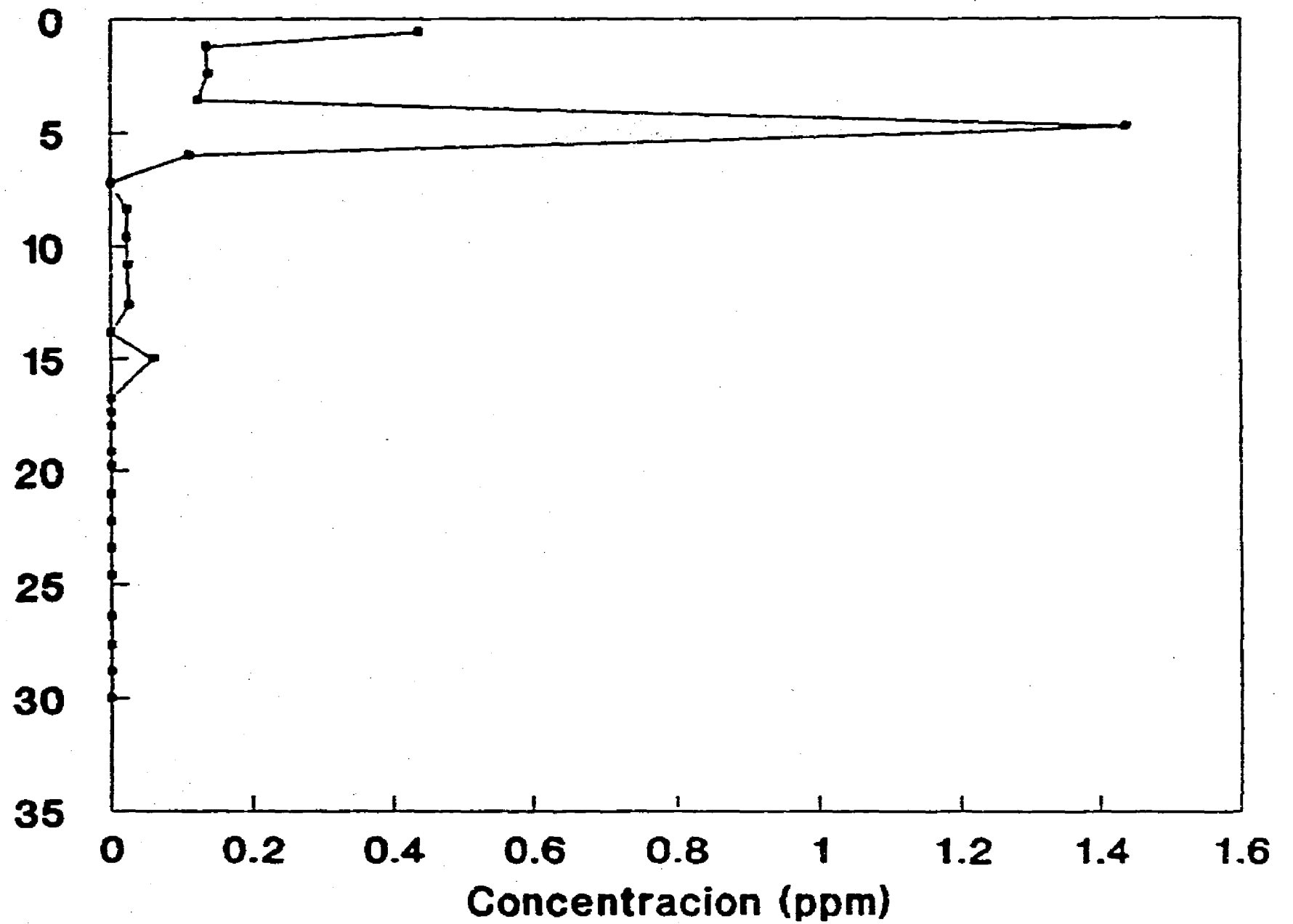
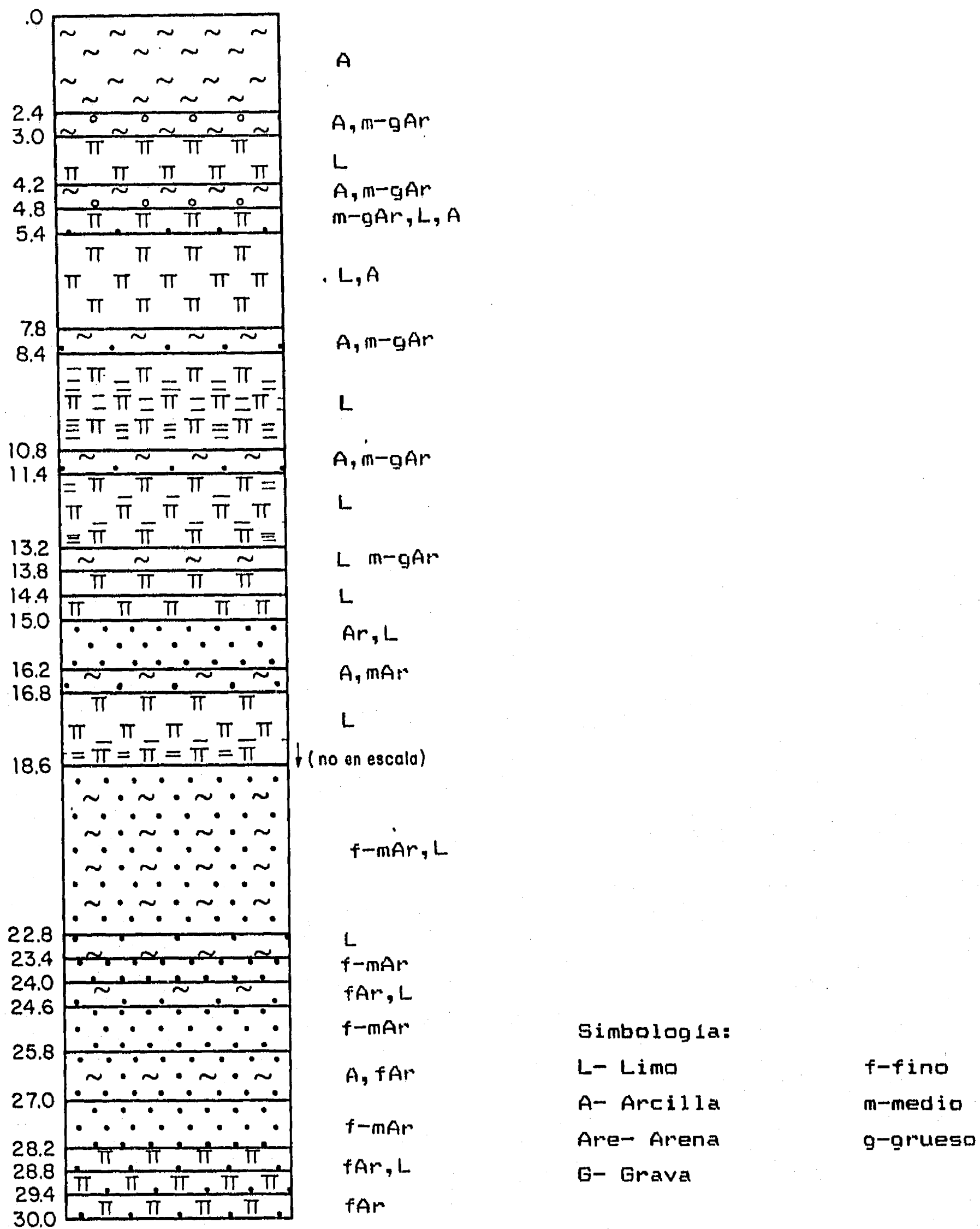


Figura V.50. Concentración de Cr(VI) con la profundidad. Piezómetro 4.



Simbología:

L- Limo	f-fino
A- Arcilla	m-medio
Ar- Arena	g-grueso
G- Grava	

Figura V.51. Litología Piezómetro 5 (Proporcionada por Kalberer y Thelen, 1992).

# Cr Tot., Fe y Mn vs Profundidad

## Piezometro 5

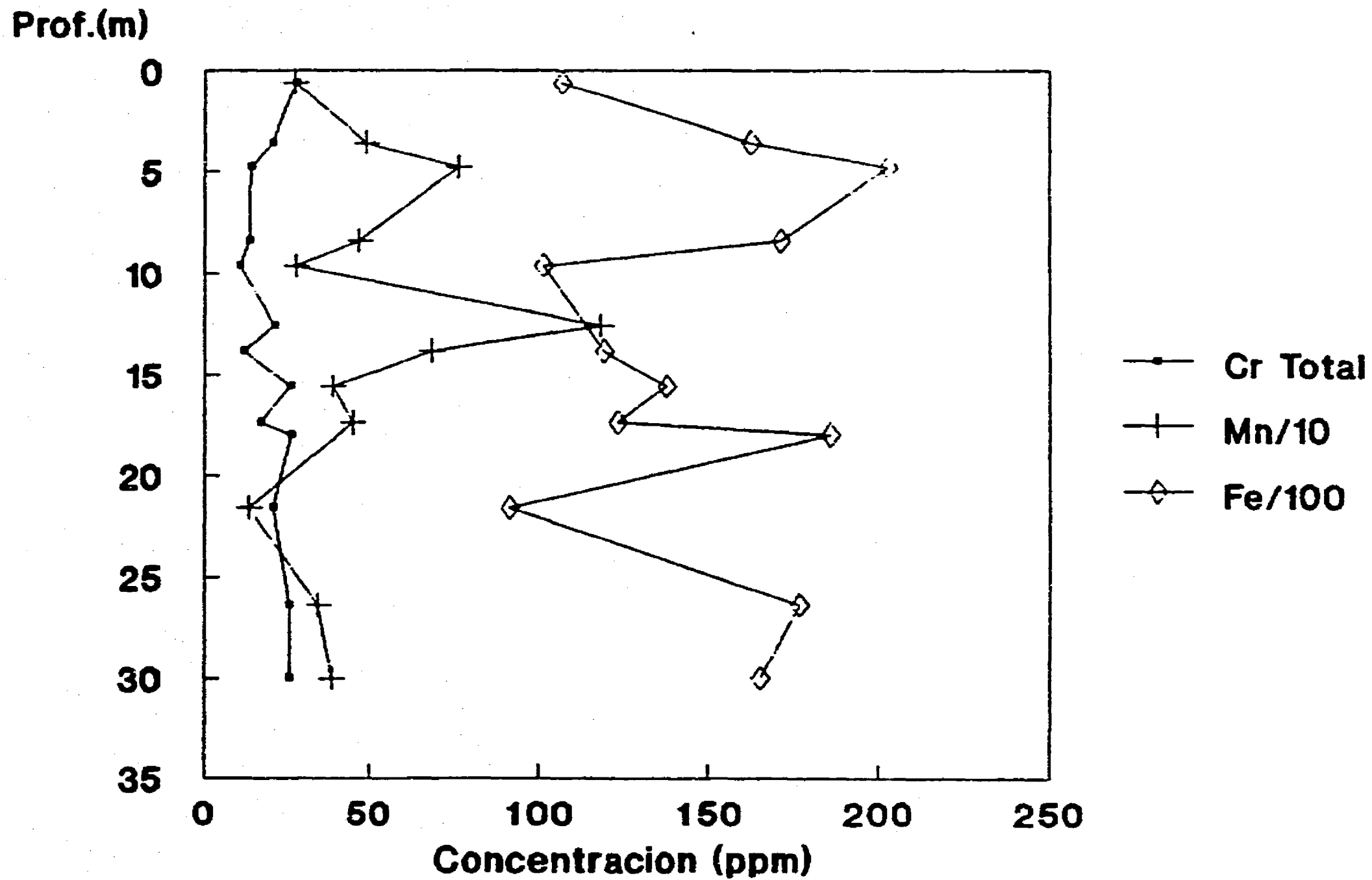


Figura V.52. Concentraciones de Cr<sub>total</sub>, Fe y Mn para las mismas profundidades. Piezómetro 5.

# Fe vs Cr Total

## Piezometro 5

185

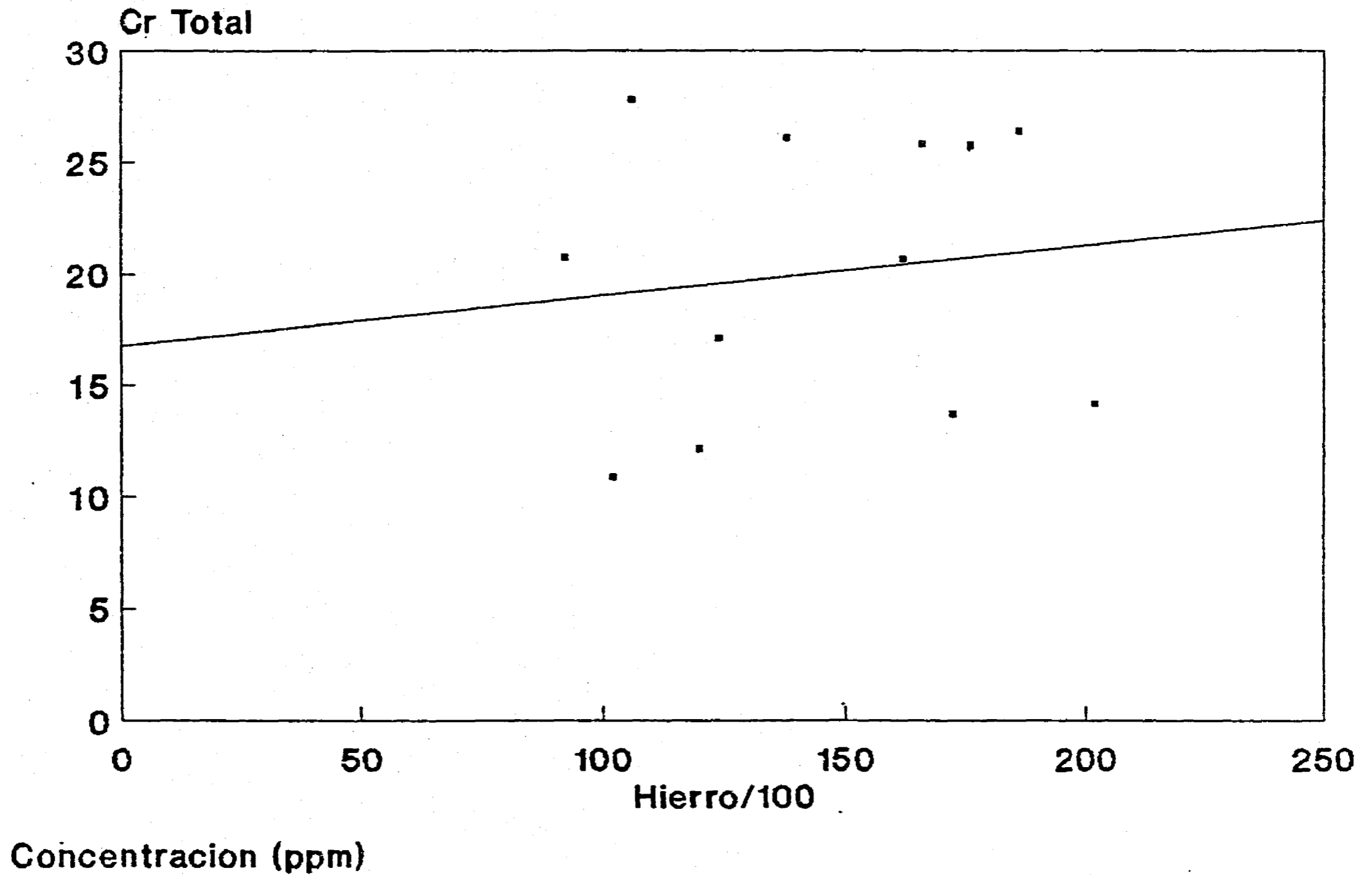


Figura V.53. Concentraciones de Fe y Cr<sub>total</sub> para las mismas profundidades. Piezómetro 5.

# Fe vs Mn

## Piezometro 5

186

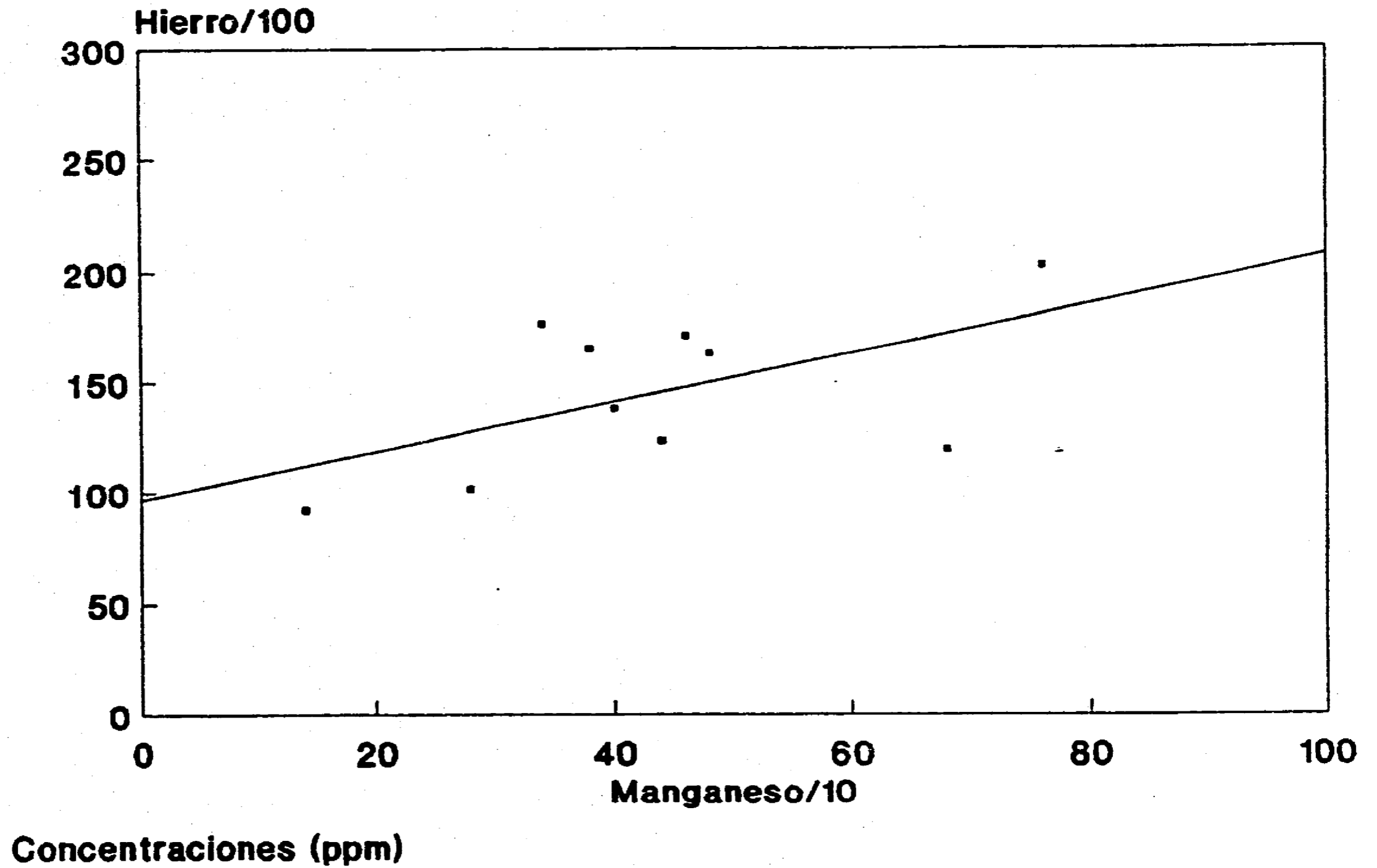


Figura V.54. Concentraciones de Fe y Mn para las mismas profundidades. Piezómetro 5.



# Cr (VI) SOLIDO Y AGUA VS PROFUNDIDAD

## Piezometro 5

187

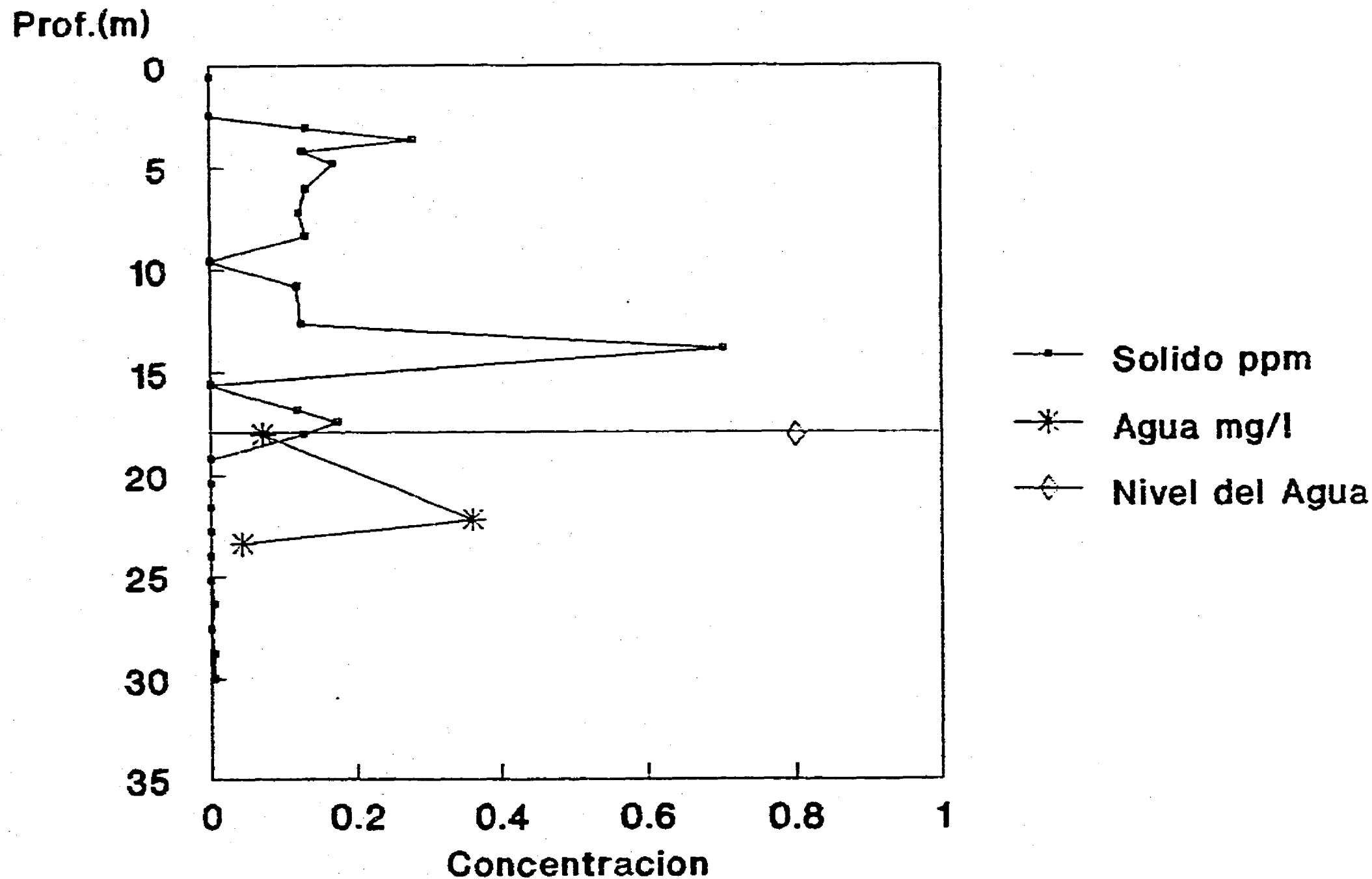


Figura V.55. Concentraciones de Cr(VI) en la matriz sólida y el agua a diferentes profundidades. Piezómetro 5.

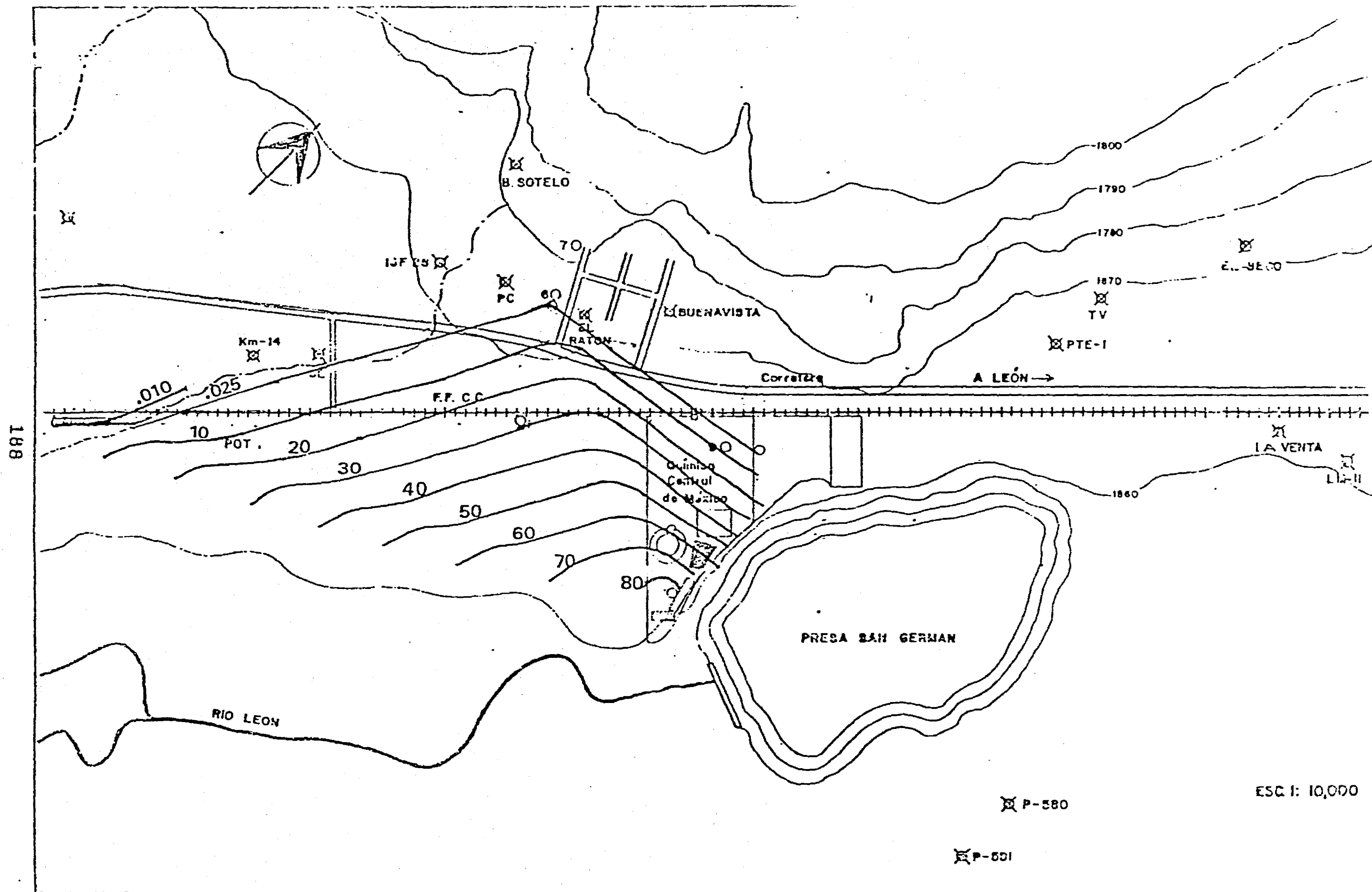


Figura V.56. Tendencia de la distribución de Cr(VI) en los piezómetros de la zona más contaminada. (A partir de las muestras obtenidas a 12m de profundidad en enero de 1991).

# Prueba de Bombeo

## Concentracion de Cr(VI) vs Tiempo

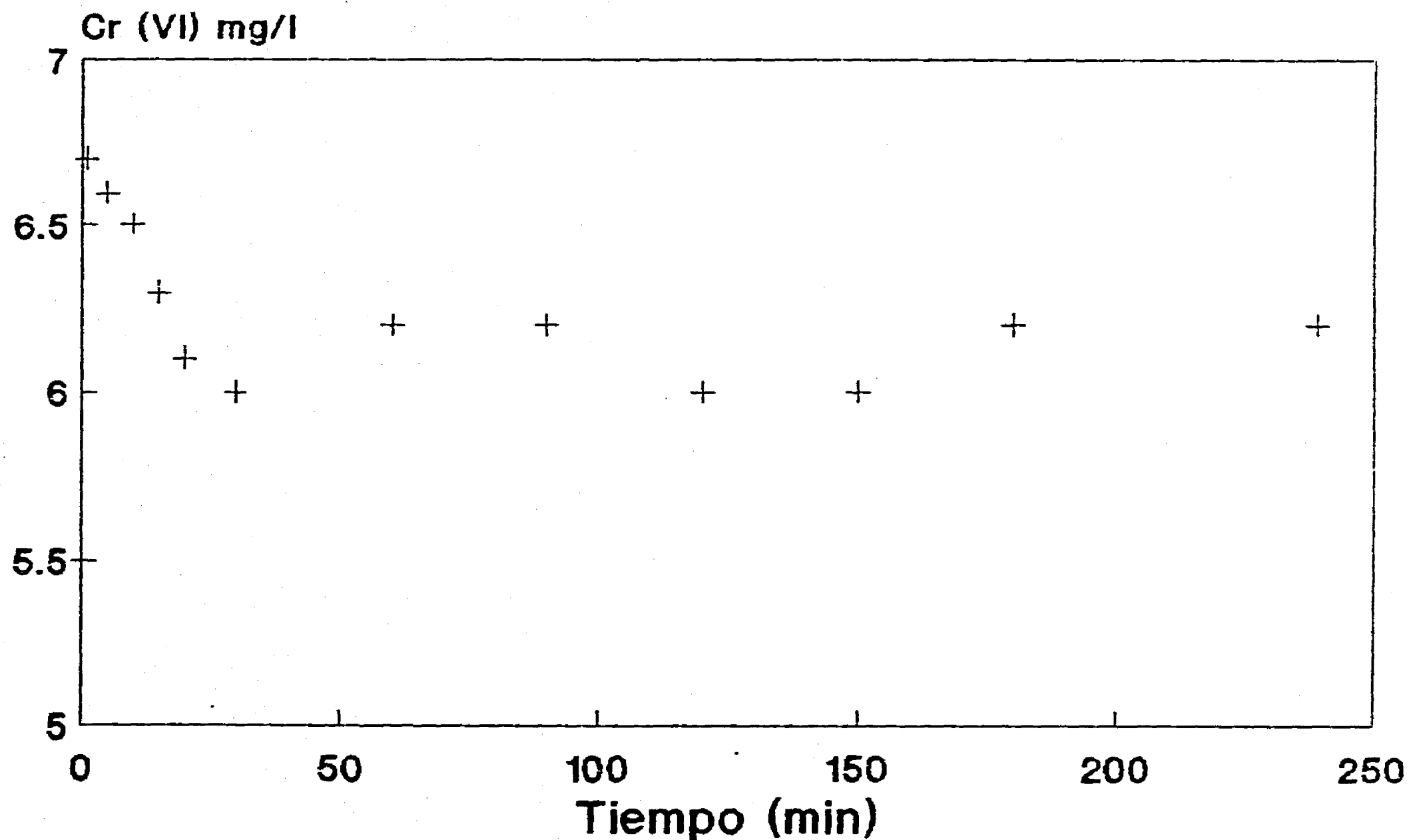


Figura V.58. Concentraciones de Cr(VI) vs tiempo a partir del inicio del bombeo para el agua del pozo La Cartonera.

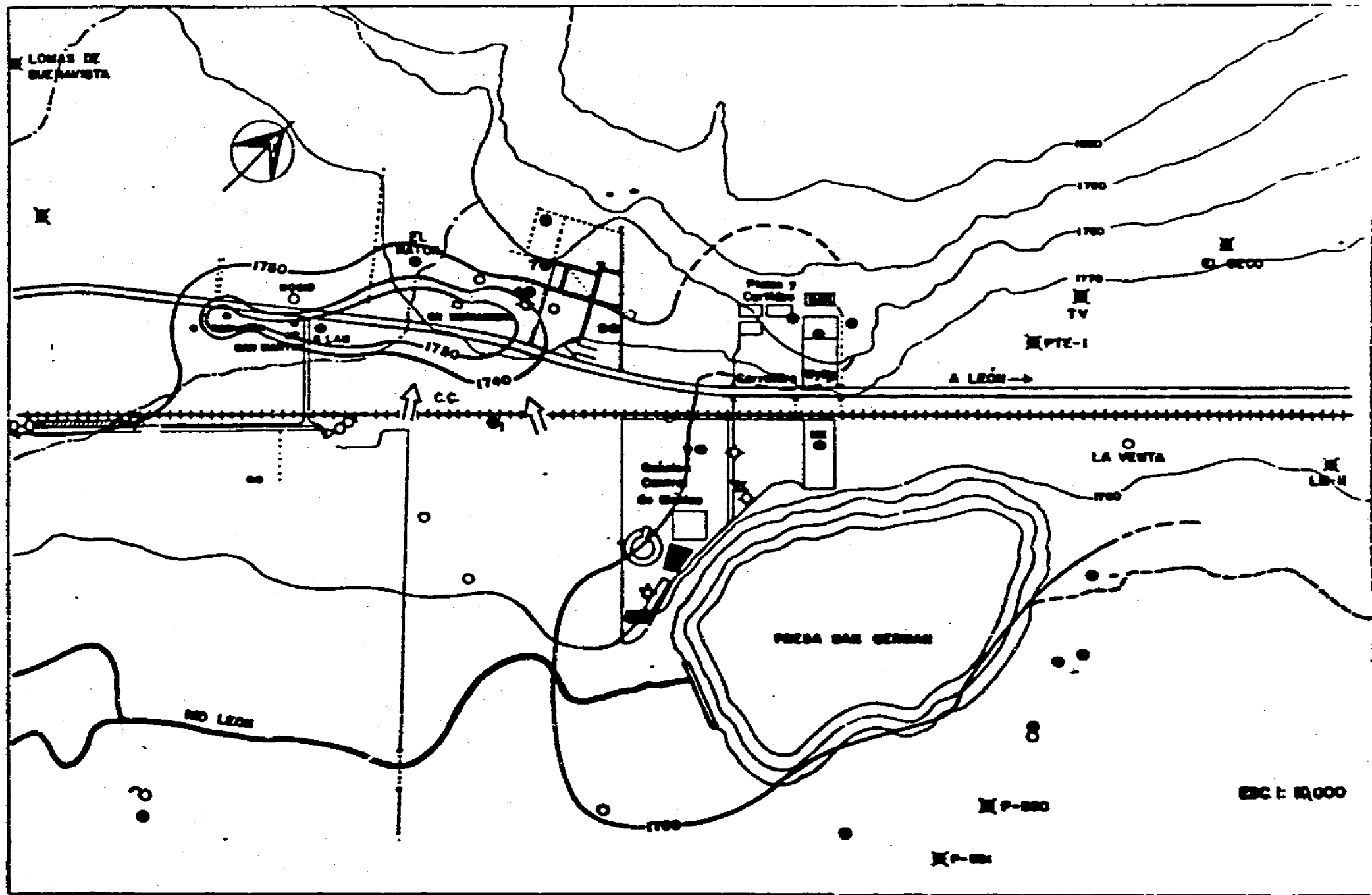


Figura V.59 . Piezometría y tendencias del flujo del agua subterránea en la zona más contaminada.

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

De los métodos analíticos probados, el más adecuado para la determinación de Cr(VI) es el colorimétrico por reacción con difenil-carbazida, y para la determinación de Cr total el método espectrofotométrico de absorción atómica. Aunque el Fe en altas concentraciones interfiere en la determinación colorimétrica de Cr(VI), en las muestras obtenidas no se presentó este problema debido a las cantidades bajas de hierro determinadas.

El sistema acuífero de León, Gto. presenta dos zonas con concentraciones detectables de cromo en el agua subterránea. Las mayores cantidades se encuentran al suroeste de la ciudad de León y resultan de la lixiviación de los desechos producidos por la empresa Química Central.

A pesar de la posibilidad de oxidación del cromo procedente de curtidurías y de su alta concentración en las aguas residuales de las mismas, no se obtuvieron pruebas de que el elemento esté percolando a partir de ellas hacia el agua subterránea.

El cromo presente en las rocas ultramáficas puede haberse oxidado a Cr(VI) como resultado del intemperismo y considerando las características físico-químicas del agua, en la zona localizada al Este de la ciudad de León, cercana al afloramiento de las piroxenitas.

Las concentraciones de cromo en los pozos situados al este y sureste de la ciudad todavía son inferiores a la norma para agua potable, aunque podrían incrementarse si se sigue aportando el elemento al acuífero.

El análisis del flujo del agua subterránea así como de la variación espacial de la concentración de cromo en la zona más contaminada indican una fuente muy localizada de aporte del

contaminante ubicada cerca del piezometro 2. Los residuos de almina de Quimica Central constituyen la principal fuente aportadora del Cr(VI) al agua subterranea en esta zona, debido a su composicion quimica y a las condiciones en que se encuentran depositados.

Hasta la fecha los cementerios de residuos de cromo no han constituido fuentes de aporte del contaminante al agua subterranea.

El cromo depositado en la superficie del suelo como Cr(III) no ha llegado a contaminar el acuífero debido a su retención por el mismo. El aporte de cromo hexavalente procede de la lixiviación de residuos que lo contienen y se encuentran depositados sobre y dentro del suelo.

Las características sumamente heterogéneas del material del subsuelo ocasionan un transporte preferencial del contaminante por las capas más permeables del acuífero.

El material de grano fino (limos y arcillas) presenta cierta capacidad de adsorción del Cr(VI), capaz de originar un retardo del contaminante en su migración a través de estas capas, aunque sin llegar a impedir su movimiento.

El Fe presente en los recubrimientos de las partículas salidas del acuífero produce la reducción del Cr(VI) así como su adsorción disminuyendo de esta manera su concentración en el agua.

No se observó oxidación del Cr(III) debida a la presencia de manganeso en el material acuífero.

Las concentraciones de Fe y Cr total se correlacionan cuando el cromo forma parte natural del material sólido del acuífero. El material sólido también presenta una correlación natural entre las concentraciones de Fe y Mn.

Las características de toxicidad del cromo y el hecho de que su vía más efectiva de asimilación en el ser humano se produzca por inhalación, hacen necesario un estudio del ecosistema en la zona más contaminada, para investigar las alteraciones debidas a la posible diseminación de polvos, así como al riego y consumo animal y humano del agua subterránea.

Sería conveniente realizar un estudio más profundo geológico e hidrogeológico en la zona de afloramiento de las rocas ultramáficas, así como efectuar experimentos de laboratorio, con objeto de estimar el aporte de Cr(VI) procedente de este tipo de rocas.

Sería importante continuar con el estudio de los núcleos en el laboratorio, en particular para observar su comportamiento con respecto a la retención del cromo a diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$  y valores de pH.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Ajmal M., Nomani A. A. y Ahmad A., 1984. Acute Toxicity of Chrome Electroplating Wastes to Microorganisms: Adsorption of Chromate and Chromium (VI) on a Mixture of Clay and Sand. *Water, Air & Soil Pollution*, V.23/2, pp 119-127.

APHA (American Public Health Association), 1989. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17 ed., Washington, D. C.

Armienta M.A., Zamora V. Juárez F., 1987. *Manual para el Analisis Quimico de Aguas Naturales en el Campo y en el Laboratorio*. Comunicaciones Técnicas, Serie Docencia y Divulgación, IGF, UNAM, Mexico, 86 pp.

ASTM, 1979. *Standard Test Methods for Chromium in Water*. Part.31, pp 337-346.

Baes Ch. F. y Mesmer R. E., 1976. *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, N. Y., pp 211-220.

Biez P.A., Rosas P.I., Belmont D.R., Gonzalez G.O. y Gómez B.E., 1982. Determinación de Cromo en dos Poblaciones Humanas no Ocupacionalmente Expuestas. *An. Inst. Biol. Univ. Nal. Auton, Mx.* V.48, Ser. Biol. Exp. (1), pp 77-93.

Baker W. E., 1973. The Role of Humic Acids from Tasmanian Podzolic Soils in Mineral Degradation and Metal Mobilization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 37, pp 269-281.

Barret J., O'Brien P. y Pedrosa de Jesus J., 1985. Chromium (III) and the Glucose Tolerance Factor. *Polyhedron*, V. 4, No.1, pp 1-14.

Bartlett, R. J., 1986. Soil Redox Behaviour, D.L. Sparks (Ed.), *Soil Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, Florida, E. U. A., pp 179-207.

Bartlett R. J. y James B., 1979. Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation. *J. Environ. Qual.*, V. 8/1, pp 31-34.

Bartlett R. J. y James B. R., 1988, Mobility and Bioavailability of Chromium in Soils. En: J. O. Nriagu y E. Nioeber (Eds.), *Chromium in the Natural and Human Environments*, John Wiley & Sons, N. Y., pp 268-304.

Bartlett R. J. y Kimble J. M., 1976a. Behavior of Chromium in Soils: I. Trivalent Forms. *J. Environ. Qual.*, V. 5/4, pp 379-382.

Bartlett R. J. y Kimble J. M., 1976b. Behavior of Chromium in Soils: II. Hexavalent Forms. *J. Environ. Qual.*, V. 5/4, pp 383-386.



Beattie J. K., Best S. P., Skelton W. B. y White A. H., 1981. Structural Studies on the Caesium Alums,  $\text{CsM}^{\text{III}}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . J. Chem. Soc. Dalton Trans., pp 2105-2111.

Beattie J. K., Haight Jr. G. P., 1972. Chromium (VI) Oxidations of Inorganic Substrates. Progress in Inorganic Chemistry, V. 17, J. O. Edwards Ed., Interscience, pp 94-145.

Benes P., Gjessing E.T., Steinnes E., 1976. Interactions Between Humus and Trace Elements in Fresh Water. Water Research, V. 10, pp 711-716.

Bloomfield C. y Pruden G., 1980. The Behaviour of Cr(VI) in Soil Under Aerobic and Anaerobic Conditions. Env. Pollution (Serie A), V. 23, pp 103-114.

Boekhold A. E., Van Der Zee S. E. A. T. M., y De Haan F. A. M., 1990. Prediction of Cadmium Accumulation in a Heterogeneous Soil Using A Scaled Sorption Model. IAHS Publ. No. 195, pp 211-220.

Broitman K. B., 1972. Evaluación y Control de la Contaminación Ambiental Producida por la Industria de la Curtiduría. Tesis, Ing. Químico, UNAM, pp 10-71.

Butler G. C., 1978. Principles of Ecotoxicology. John Wiley and Sons. N.Y., 350 pp.

Calder L.M., 1987. Chromium in Groundwater. Golder Associates, Mississauga, Ontario, Canada, 31 pp.

CIATEG, 1987. Centro de Investigación y Asistencia Tecnológica del Estado de Guanajuato A. C., Departamento de Proyectos y Estudios Especiales.

Claasen H. C., 1982. Guidelines and Techniques for Obtaining Water Samples that Accurately Represent the Water Chemistry of and Aquifer. U.S. Geological Survey, Open File Report 82-1024. Lakewood, Col. E. U. A., 49 pp.

Cotton F. A. y Wilkinson G., 1978. Química Inorgánica Avanzada, Limusa, Mexico, pp 854-857.

Charlot G., 1983. Les Reactions Chimiques en Solution Aqueuse et Caracterisation des Ions. Masson, Paris, pp 202-206.

Che M. y Bonneviot L., 1988. Role of Oxide Surface in Coordination Chemistry of Transition Metal Ions in Catalytic Systems. Pure & Applied Chem., V. 60/8, pp 1369-1378.

Davis J. A. y Leckie J. O., 1978. Effect of Adsorbed Complexing Ligands on Trace Metal Uptake by Hydrous Oxides. Environ. Sci. Technol., V. 12, pp 1309-1315.

Delgado-Arquite L., 1987. Analisis de D/H en Alteraciones de Rocas Ultramáficas de San Juan de Otates, Guanajuato. I. de Geología, UNAM, Simposio Sobre la Geología de la Sierra de Guanajuato.

Programa, Resúmenes y Guía de Excursión, México, D.F., pp 16-17.

Deutsch M., 1972. Water Quality in a Stressed Environment, W. A. Pettyjohn (Ed.), Burgess Publishing Co., Minneapolis. pp 149-159.

D.O.F., 1973. Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas.

D.O.F., 1975. Decreto que Modifica y Adiciona los Artículos 24 y 70 del Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas. México, pp 35-49.

D.O.F., 1988. Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios. México, pp 26-28.

Doisy R.J., Streeten H.P., Freiberg J.M. y Schneider A.J., 1976. Chromium Metabolism in Man and Biochemical Effects. En: Trace Elements in Human Health and Disease, V.II, Prasad A.S. Ed. Academic Press, N.Y., pp 79-104.

Dreiss S.J., 1986. Chromium Migration Through Sludge-Treated Soils. Groundwater. V.24, No.3, pp 312-321.

Drever J. I., 1982. Geochemistry of Natural Waters, Prentice Hall, N. J., E. U. A., 388pp.

Eary E. y Rai D., 1987. Kinetics of Chromium(III) Oxidation to Chromium(VI) by Reaction with Manganese Dioxide. Environ. Sci. Technol., V.21, No.12, pp 1187-1193.

Finholt J. E., Thompson M. E. y Connik R. E., 1981, Hydrolytic Polymerization of Chromium (III). 2. Trimeric Species. Inorg. Chem. V. 20, pp 4151-4155.

Fishbein L., 1984. Metals in Biological and Environmental Samples. Int. J. Environ. Anal. Chem., V.17, pp 113-170.

Galvao L. A. C. y Corey G., 1987. Cromo. Serie Vigilancia 5. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. OPS. OMS., México, 66 pp.

Gill T.S. y Pant J.C., 1987. Hematological and Pathological Effects of Chromium Toxicosis in the Freshwater Fish *Barbus conchontus* Ham. Water Air and Soil Pollution, V.35, pp 241-250.

Glinsmann W. H., Feldman F. J. y Mertz W., 1966. Plasma Chromium after Glucose Administration. Science, V. 152, pp 1243-1245.

Griffin R. A., Au A. K. y Frost R. R., 1977. Effect of pH on Adsorption of Chromium from Landfill-Leachate by Clay Minerals. J. Environ. Sci. Health, V. A12, pp 431-449.

Grove J. H. y Ellis B. G., 1980. Extractable Iron and Manganese as related to Soil pH and Applied Chromium. Soil Sci. Soc. Am. J., V. 44, pp 243-246.

Gustafsson T., Lundgren J. y Olovsson I., 1980, Hydrogen Bond Studies CXXXIX. \* The Structure of  $\text{Cr}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_7 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Acta Cryst., V. B36, pp 1323-1326.

Gutierrez R. M., Bocco G. V., Castillo S. B., 1986. Contaminación por Cromo en el Norte de la Ciudad de México, un Enfoque Interdisciplinario. Boletín I. Geografía, 16, pp 77-125.

Hartford W. H., 1979. En: M. Grayson y D. Eckroth (Eds.) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3 Ed., Wiley, N.Y., V. 6, pp 82-120.

Hatherrill, J.R., 1981. Review of the Mutagenicity of Chromium. Drug and Chemical Toxicol. V.4, No.3, 185-195. En: Pollution Abstracts, 82: 05530P.

Hem J. D., 1977. Reactions of Metal Ions at Surfaces of Hydrated Iron Oxide. Geochim. et Cosmochim. Acta, V. 41, pp 527-538.

Hernández L. N., 1991. Modelo Conceptual de Funcionamiento Hidrodinámico del Sistema Acuífero del Valle de León, Guanajuato. Tesis Ingeniero Geólogo. UNAM.

Hernández M. J. F., 1987. Situación Actual del Problema de Contaminación en la Región. Calzatecnia, V. 9, No. 5, pp 190-196.

Jackson K. S., Jonasson I. R. y Skippen G. B., 1978. The Nature of Metals-Sediment-Water Interactions in Freshwater Bodies, with Emphasis on the Role of Organic Matter. Earth-Science Reviews, V. 14, pp 97-146.

James B.R. y Bartlett R.J., 1983a. Behaviour of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms. J. Environ. Qual., V.12, No.2, pp 177-181.

James B.R. y Bartlett R.J., 1983b. Behaviour of Chromium in Soils: V. Fate of Organically Complexed Cr(III) Added to Soil. J. Environ. Qual., V.12, No.2, pp 169-172.

James B.R. y Bartlett R.J., 1983c. Behaviour of Chromium in Soils: VI. Interaction Between Oxidation-Reduction and Organic Complexation. J. Environ. Qual., V. 12, No.2, pp 173-176.

Jennette K. W., 1982. Microsomal Reduction of the Carcinogen Chromate Produces Chromium (V). J. Am. Chem. Soc., V. 104, pp 874-875.

Johnston R. F. y Holwerda R. A., 1983. Acid Hydrolysis of the ( $\mu$ -Oxo)bis(pentaaquachromium (III)) Ion. Inorg. Chem., V. 22, pp 2942-2946.

Kalberer A., Thelen H. P., 1992. Tesis Maestría en Geología, Fac. Inq., Univ. de Acheen, Alemania.

Kendorff H. y Schnitzer M., 1980. Sorption of Metals on Humic

- Acid. Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 44, pp 1701-1708.
- Kirk-Othmer, 1978. Encyclopedia of Chemical Technology. 3a. ed. John Wiley & Sons N. Y., V.14, pp 200-231.
- Koppelman M. H. y Dillard J. G., 1980. Adsorption of  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  and  $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$  on Clay Minerals and the Characterization of Chromium by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Clays and Clay Minerals, V.28/3, pp 211-216.
- Korte N.E., Skopp J., Niebla E.E., Fuller W.H., 1975. A Baseline Study on Trace Metal Elution from Diverse Soil Types. Water, Air and Soil Pollution, V.5, pp 149-156.
- Korte N.E., Skopp J., Fuller W.H., Niebla E.E. y Alesh B. A., 1976. Trace Element Movement in Soils: Influence of Soil Physical and Chemical Properties. Soil Science, V.122, No. 6, pp 350-359.
- Larkworthy L. F. y Nolan K. B., 1987. Chromium. En: Comprehensive Coordination Chemistry. Ed. Pergamon Press, N. Y., 1987, Vol. 3, pp 856-969.
- Laurie S. H., 1987. Naturally Occurring Ligands. En: Comprehensive Coordination Chemistry. Ed. Pergamon Press, N. Y., 1987, Vol. 2, pp 959-988.
- Longman, 1977. Materials and Technology, V. 5, Ed. Longman, De Bussy, Amsterdam, pp 383-420.
- Maqini M., 1980. X-Ray Diffraction Study of Concentrated Chromium (III) Chloride Solutions. I. Complex Formation Analysis in Equilibrium Conditions. J. Chem. Phys., V. 73, No.5, pp 2499-2505.
- Mailman R.B., 1980. Heavy Metals. En: Introduction to Environmental Toxicology. Gunthrie F.E. y Perry J.J. Ed. Elsevier, N.Y., pp 34-43.
- Mertz W., 1974. Chromium. En: Geochemistry and the Environment. A Report of the Workshop at the Asilomar Conference Grounds Pacific Grove, Calif. V.I. National Academic of Sciences. Washington D.C., pp 29-35.
- Milde G., Aurand K., Dizer H., Filip Z., Kunowski J.v., Neumayr V., 1981. Dynamics of Soil and Grounwater Pollution by Irrigation of Sewage. Quality of Groundwater, V.17, pp 297-303.
- Miller D. B., 1988. Effects of Anions on Iron Interference in the Determination of Chromium by Atomic Absorption. Atomic Spectroscopy, V. 9, No.1, pp 43-45.
- Milner G. W., 1957. The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes. Longman Green and Co. Londres, pp 206-210.

Mortvedt J.J. y Giordano P.M., 1975. Response of Corn to Zinc and Chromium in Municipal Wastes Applied to Soil. J. Environ. Qual. V.4, pp 170-174.

Nieboer E. y Jusys A. A., 1988. Biologic Chemistry of Chromium, En: J. O. Nriagu y E. Nieboer (Eds.), Chromium in the Natural and Human Environments, John Wiley & Sons, N. Y., pp 21-79.

Norseth T., 1980. Cancer Hazards Caused by Nickel and Chromium Exposure. J. Toxicol. and Environ. Health, V.6, pp 1219-1227.

O.P.S., 1987. Cromo. En: Guías para la Calidad del Agua Potable V.2. Criterios Relativos a la Salud y Otra Información de Base. Washington D.C., pp 93-99.

Parks G. A., 1965. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. Chemical Reviews, V.65, pp 177-198.

Parks G. A. y de Bruyn, 1962. The Zero Point of Charge of Oxides. J. Phys. Chem., V.66, pp 967-973.

Pourbaix M., 1963. Atlas d'Equilibres Electrochimiques. Gauthiers-Villars, Paris, pp 256-271.

Rai D., Sass B. M. y Moore D. A., 1987. Chromium (III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium (III) Hydroxide. Inorg. Chem., V.26, pp 345-349.

Reuter J. H. y Perdue E. M., 1977. Importance of Heavy Metal-Organic Matter Interactions in Natural Waters\*. Geochim. et Cosmochim. Acta, V. 41, pp 325-334.

Rodríguez R., Armienta M. A., Villanueva S., Diaz P., González T., 1991. Estudio Hidrogeoquímico y Modelación Matemática del Acuífero del Río Turbio para Definir las Acciones Encaminadas a Proteger de Contaminantes la Fuente de Abastecimiento de la Ciudad de León, Gto., IGF, Contrato SARH CC-88-306 D, 167 pp.

Rosas P.I., Biez P.A., Belmont D.R. y Villalobos-Pietrini R., 1982. Cuantificación de Cromo en Suelo y Vegetales de una Zona Contaminada por Cromo Residual de Origen Industrial. An. Inst. Biol. Univ. Nal. Autón. Mex. V.48. Ser. Biol. Exp.(1), pp 95-112.

Ross D.S., Sjögren R.E. y Bartlett R.J., 1981. Behaviour of Chromium in Soils:IV. Toxicity to Microorganisms. J. Environ. Qual., V.10 No.2, pp 145-148.

Royle H., 1975. Toxicity of Chromic Acid in the Chromium Plating Industry (1). Environmental Research.V.10, pp 39-53.

SARH, 1982. Estudio Geohidrológico del Valle de León, en el Estado de Guanajuato. Ariel Construcciones S. A., Tomo I, 168 pp.

SARH, 1988. Información oral de la Delegación Celaya.

Sass B. M. y Rai D., 1987. Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid Solutions. *Inorg. Chem.*, V. 26, p. 2228-2232.

Schroeder D.C. y Lee G.F., 1975. Potential Transformations of Chromium in Natural Waters. *Water, Air and Soil Pollution*, V.4, pp 355-365.

Seenayya G. y Prahalad A.K., 1987. *In situ* Compartmentation and Biomagnification of Chromium and Manganese Industrially Polluted Husainsagar Lake, Hyderabad, India. *Water, Air and Soil Pollution*, V.35, pp 233-239.

Shen-Yang T. y Ke-An L., 1986. The Distribution of Chromium (VI) Species in Solution as a Function of pH and Concentration. *Talanta*, V.33, pp 775-777.

Siegel S.M., 1977. The Citotoxic Response of *Nicotiana* Protoplasts to Metal Ions: a Survey of the Chemical Elements. *Water, Air and Soil Pollution*, V.8, pp 293-304.

Siegrist H. y McCarty P. L., 1987. Column Methodologies for Determining Sorption and Biotransformation Potential for Chlorinated Aliphatic Compounds in Aquifers. *J. of Contaminant Hydrology*, V. 2, pp 31-50.

Sparks D. L., 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*, Academic Press, San Diego, pp 169-171.

Springborg J., 1988. Hydroxo-Bridged Complexes of Chromium (III), Cobalt (III), Rhodium (III), and Iridium(III), A.G. Sykes (Ed.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press N.Y., V.32, pp 56-167.

Sriwastwa V.M.S., Tripathi R.S., Srivastava D.K., Kumar R., 1987. Accumulation and Depletion of Chromium in *Mystus vittatus*. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* V.15, No.2, 179-183. En: *Pollut. Abstracts*. 88:02139P.

Stollenwerk K.G. y Grove D.B., 1985. Adsorption and Desorption of Hexavalent Chromium in an Alluvial Aquifer Near Telluride, Colorado. *J. Environ. Qual.* V.14, No. 1, pp 150-155.

Suarez D.L. y Lanquair D., 1975. Heavy Metal Relationships in a Pennsylvania Soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V.40, pp 589-598.

Thompson M. y Connik R. E., 1981. Hydrolytic Polymerization of Chromium (III). I. Two Dimeric Species. *Inorg. Chem.* V. 20, pp 2279-2285.

Tipping E. y Cooke D., 1982. The Effects of Adsorbed Humic Substances on the Surface Charge of Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) in Freshwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 46, pp 75-80.

Thorpe E., 1974. Enciclopedia de Química Industrial. Ed. Labor, Barcelona, V.2, pp 2, 731-748.

U.S.E.P.A., 1987. Chromium, Health Advisory Office of Drinking Water U.S. Environmental Protection Agency, pp 166-183.

Veenis Y.M.M. y Bleuten W., 1989. The Use of Saturated Column-Experiments in the Assessment of Pollutant Transport in Aquifers. Contaminant Transport in Groundwater (Proceedings), IAHR, Rotterdam, pp 141-145.

Venitt S. y Levy L. S., 1974. Mutagenicity of Chromates in Bacteria and its Relevance to Chromate Carcinogenesis. Nature, 250, pp 493-495.

Waterloo University, 1980. Field Guide for Sampling and Chemical Analysis of Ground Waters, Canada, 69 pp.

Wilkinson G., 1987. Other Uses of Coordination Compounds, En: Comprehensive Coordination Chemistry. Ed. Pergamon Press, N. Y., 1987. Vol. 6, pp 1014-1015.

Williams P. A., 1987. Geochemical and Prebiotic Systems. En: Comprehensive Coordination Chemistry. Ed. Pergamon Press, N. Y., 1987, Vol. 6, pp 843-879.

Williams W. S., 1979. Handbook of Anion Determination. Butterworth & Co., Londres, pp 50-60.

Williams-Wynn D. A., 1970. J. Soc. Leather Trade's Chem., V. 54/1, p. 27-35, En: Chem. Abstr. 72:112816.

Yassi A. y Nieboer E., 1988. Carcinogenicity of Chromium Compounds, En: J. O. Nriagu y E. Nieboer (Eds.), Chromium in the Natural and Human Environments, John Wiley & Sons, N. Y., pp 443-486.

Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L. y Resch C.T., 1987. Chromate Adsorption on Amorphous Iron Oxyhydroxide in the Presence of Major Groundwater Ions. Environ Sci.Technol. V.21, No.6, pp 589-594.

## ANEXO I

### UTILIZACION DEL CROMO EN EL PROCESO DE CURTIDO

Debido a que en este trabajo se aborda el tema concerniente a la contaminación producida por el cromo una de cuyas fuentes son los desechos de las tenerías, a continuación se describirán brevemente las diversas etapas del proceso de curtido al cromo.

#### A.I.1 Descripción del Proceso.

El objeto del proceso de curtido consiste en la preservación de la piel animal convirtiéndola en cuero que es un material fuerte e imputrescible.

Para el curtido de pieles se aplican básicamente tres tipos de procesos: a) Proceso de curtido con taninos vegetales, b) Proceso de curtido al cromo, c) Proceso de curtido mixto.

El curtido vegetal se lleva a cabo utilizando productos que contienen taninos o ácidos tánicos. Estas sustancias son de tipo aromático y contienen pirocatequina  $C_6H_4(OH)_2$  o pirogalol  $C_6H_3(OH)_3$  y poseen la propiedad de precipitar la gelatina en solución. Entre los materiales que se aplican para el curtido pueden señalarse: la corteza de roble, mimosa, mangle y eucalipto, y la madera de quebracho.

El curtido al cromo utiliza como agente principal una sal de este metal.

El proceso de curtido mixto se realiza tratando la piel curtida vegetalmente con cromo o a la inversa (Thorpe, 1975; Kirk-Othmer, 1978; Williams-Wynn, 1970).

La materia prima es el cuero fresco de ganado que está constituido aproximadamente por un 65-75 % de agua, 30-35% de materia seca y menos de 1 % de ceniza. La materia seca está formada principalmente por proteínas fibrosas, colágeno, queratina, elastina y reticulina. Los principales componentes de la ceniza en concentración decreciente son: P, K, Na, As, Mg y Ca.

La manufactura del cuero puede dividirse en 3 fases separadas: preparación de la piel para el curtido, curtido y terminado.

*Preparación de la Piel.* Los cueros generalmente se reciben



curados en sal o salmuera. El primer paso después de su recepción consiste en remover la sal y rehidratar las fibras mediante remojo, con lo que también se eliminan las proteínas solubles en agua así como el estiércol y suciedad.

A continuación con el fin de eliminar el pelo, se trata la piel con una solución saturada de hidróxido de calcio y pequeñas cantidades de sulfuro de sodio, sales de amonio o enzimas. Se prefieren utilizar soluciones viejas de cal cargadas con amoniaco y productos orgánicos procedentes de las pieles.

La remoción del pelo ya aflojado se efectúa de manera mecánica. Enseguida se elimina la cal y el pelo residual utilizando sulfato de amonio, con lo que también se disminuye el pH de 12.5 a 8-9. Finalmente se añade ácido sulfúrico para bajar el pH a menos de 3, y NaCl para prevenir la hinchazón producida por el ácido.

*Curtido.* La principal función de un agente de curtido es estabilizar las fibras de colágeno para evitar su biodegradación.

A un pH de 2.8 se agrega a la piel sulfato de cromo (33% de basicidad)  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  en solución y se eleva el pH lentamente con bicarbonato de sodio. Al llegar a pH 3.4-3.6 el cromo reacciona con el colágeno produciendo la piel curtida, la cual se deja reposar toda la noche con lo que se termina de fijar el cromo en el colágeno.

La solución acuosa de sulfato de cromo (III), de 30-50 % de basicidad está formada por al menos 10 complejos iónicos y neutros. Los 6 componentes presentes en mayor concentración se muestran en la figura AI.1. En la misma se observa que el ion  $\text{Cr}^{3+}$  libre representa el 9 % del cromo total. Las otras especies se forman por el reemplazo del agua por ion sulfato o hidroxilo.

El estudio de las reacciones de las soluciones de curtido con el colágeno de la piel, ha permitido establecer la formación de ligaduras cruzadas por el enlace de los grupos carboxilo libres en las cadenas laterales del colágeno. El encalado de la piel para el depilado proporciona grupos carboxilo adicionales debido a la hidrólisis de las cadenas laterales de amida (Kirk-Othmer, 1978).

*Terminado.* Conforme ocurre la fijación del cromo en la piel se produce una disminución del pH. Para neutralizarlo, la piel se

transporta a un tambor donde se trata con  $\text{NaHCO}_3$ . Este tratamiento reduce la carga superficial de las proteínas y permite la penetración correcta de los tintes en la piel.

A continuación la piel se tiñe y recubre con una emulsión de aceite en agua. Se seca y finalmente se le da un recubrimiento para proporcionarle vista y proteger al cuero. El recubrimiento está constituido por polímeros del tipo poliacrilato principalmente (Kirk-Othmer, 1978; Longman, 1977).

#### A.I.2 Características de los Efluentes

Los componentes de los efluentes de las etapas del proceso de curtido pueden dividirse de la manera siguiente:

##### *Preparación de la piel.*

a) Solución de sulfuro de sodio, hidróxido de calcio, residuos pilosos, amoníaco, residuos proteínicos. Solución muy básica (pH=12).

b) Solución que contiene ácido sulfúrico y cloruro de sodio.

##### *Curtido.*

a) Curtido al cromo: sales de Cr(III) no absorbidas y Cr(VI) en solución.

b) Curtido vegetal: taninos residuales.

c) Curtido mixto: mezcla de taninos y cromo.

##### *Terminado.*

a) Solución de carbonatos y bicarbonatos.

b) Agua con residuos de anilinas. Pequeñas cantidades de aceites y agentes tensoactivos en agua.

Por las características del proceso los efluentes de las diversas etapas se mezclan, con lo que se neutralizan y disminuyen su carácter contaminante en algunas especies. Sin embargo, puede ocurrir que otras se tornen peligrosas, tal es el caso del sulfuro que al disminuir el pH se convierte en ácido sulfhídrico, hecho que ha producido envenenamientos en trabajadores expuestos a sus vapores.

Las aguas residuales de curtidurías presentan las siguientes características generales: alta demanda biológica de oxígeno, turbidez, gran cantidad de sólidos suspendidos, disueltos y sedimentables, así como altas concentraciones de cromo.

En un estudio de los efluentes de tenerías se reporta la siguiente composición promedio:

TABLA AI.1

Análisis Físico-Químico Promedio de Efluentes de Curtidurías

DBO	800 mg/l
DQO	2500 mg/l
ST	8000 mg/l
SS	4500 mg/l
SD	3500 mg/l
Dureza	1000 mg/l de $\text{CaCO}_3$
Cr	100 ppm
Fe	3.75 ppm
N amoniacal	40 ppm
Cl	150 ppm
S	600 ppm

(Broitman, 1972)

Considerando únicamente la concentración de cromo, James y Bartlett (1983c) proporcionan las siguientes concentraciones para el efluente combinado:

TABLA AI.2

Concentración de Cromo en el Efluente Combinado de Curtidurías

Especie	Concentración (mg/Kg de desecho húmedo)
Cr(III)	
Soluble	0.2
Total	675
Cr(VI)	
Soluble	0.05
Total	0.05

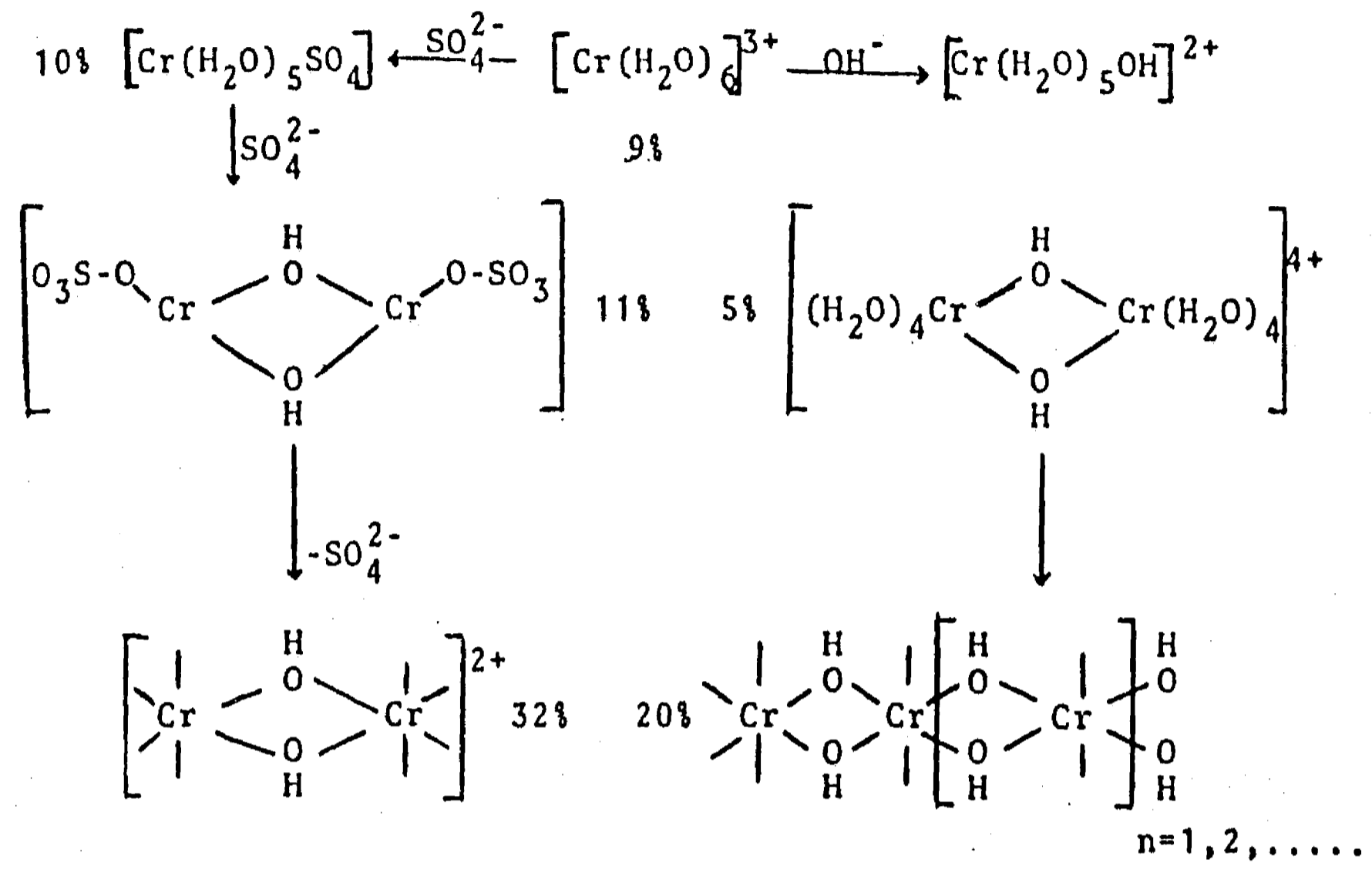


Figura A1.1 Composición Típica de una Solución de Sulfato de Cromo 33% Básica, 0.4m en Cr<sup>3+</sup> (Kirk-Othmer, 1978).